

HETEROGENE KATALYSE IN DER GASPHASE -
VERSUCHE ZUR AKTIVIERUNG VON METHAN
UND UMSETZUNG MIT KOHLENWASSERSTOFFEN:

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Ingolf Löffler

aus Bad Dürrenberg/Sachsen-Anhalt

HETEROGENE KATALYSE IN DER GASPHASE -
VERSUCHE ZUR AKTIVIERUNG VON METHAN
UND UMSETZUNG MIT KOHLENWASSERSTOFFEN:

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Ingolf Löffler

aus Bad Dürrenberg/Sachsen-Anhalt

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Mai 1985

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte: Prof. Dr. P.v.R. Schleyer

Zweitberichterstatte: Dr. H.-J. Arpe

INHALTSVERZEICHNIS

Teil A - EINFÜHRUNG

1.	Einleitung	1
2.	Literatur	9
2.1.	REAKTIONEN DES METHANS	9
2.1.1.	Reaktionen im supersauren Medium	9
	- Polymerisation und Oligomerisierung	9
	- Polymerisation von Methan mit Olefinen	10
	- Alkylierung mit Methan	11
	- Nitrierung und Oxidation	14
2.1.2.	Reaktionen an verschiedenen anderen Katalysator- typen	16
	- Oligomerisierung und Polymerisation an heterogenen Katalysatoren	16
	- Reaktionen an homogenen Katalysatoren	18
	- Reaktionen von Methan unter Bestrahlung und in elektrischen Entladungen	21
	- Reaktionen mit verschiedenen anderen Substraten	22
2.1.3.	Industriell genutzte Reaktionen	28
	- Produktion von Synthesegas	28
	- Darstellung von Formaldehyd	30
	- Halogenierung von Methan	32
	- Produktion von Blausäure	34
	- Synthese von Ethin	35
2.2.	AKTIVIERUNG VON METHAN	36
2.2.1.	Aktivierung durch Supersäuren	36
2.2.2.	Aktivierung durch Radikalbildung	41

2.2.3.	Aktivierung durch Metalle	42
-	Aktivierung durch Metallatome und Metallionen	43
-	Katalyse an Metallkomplexen	46
-	Aktivierung an Metalloberflächen	51
2.3.	THEMASTELLUNG UND THERMODYNAMISCHE ASPEKTE	64
	ALLGEMEINER TEIL	69
3.	Katalysatorentwicklung als Grundlagenforschung	69
3.1.	UNTERSUCHUNGEN AN VERSCHIEDENEN TRÄGERMATERIALIEN	71
3.1.1.	System Siliziumdioxid - Nickel	71
3.1.1.1.	Versuche im normalen Flußreaktor	71
3.1.1.2.	Versuche zur Entwicklung einer Kreisprozeß- apparatur	78
3.1.1.3.	Alkalidotierung	81
3.1.1.4.	Zusatz von Chlor	83
3.1.1.5.	Kupferdotierung	84
3.1.2.	System Zeolith - Nickel	87
3.1.2.1.	AW 500	87
3.1.2.2.	Sodalith-Katalysatoren	88
3.1.3.	System Aluminiumoxid - Nickel	99
	Nickel auf Aluminiumoxid G2 Woelm	99
3.1.4.	System Titandioxid - Nickel	104
3.1.5.	System Nickel - Pulver	104
3.1.6.	System Platin/Kohlenstoff	106
3.1.7.	Anmerkungen zu Molybdän als Katalysatormetall	107
	ZUSAMMENFASSUNG	108

3.2.	ANWENDUNG KONVENTIONELLER METHODEN FÜR DIE UMSETZUNG VON METHAN	109
3.3.	KOHLENSTOFF-ABLAGERUNGEN	111
	- Bestimmung der Oberfläche eines Katalysators durch Stickstoffadsorption.	120
	- Elektronenmikroskopaufnahmen.	122
4.	Untersuchungen zum Mechanismus	125
4.1.	PULSAPPARATUR	131
4.2.	VERSUCHE MIT ^{13}C -METHAN	137
5.	Präparative Anwendung	148
6.	ENTWICKLUNG EINES PLASMAREAKTORS UND UMSETZUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN	158
	- Einführung	158
	- Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in einem Hochfrequenz-Plasma	161
	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	168
7.	Experimenteller Teil	170
7.1.	ALLGEMEINES	170
7.1.1.	Benutzte Geräte	170
7.1.2.	Benutzte Chemikalien	171

7.2.	GENAUE VERSUCHSBSCHREIBUNGEN ZU DEN EINZELNEN KAPITELN.	174
7.2.1.	System Siliziumdioxid - Nickel	174
7.2.1.1.	Beschreibung des Flußreaktors	174
	- Funktionsweise	174
	- Konstruktion der Öfen	176
7.2.1.2.	Herstellung des Katalysators	181
	- Imprägnierung	181
	- Reduktion	182
7.2.1.3.	Typische Versuchsbeschreibung und Produktanalyse	183
7.2.1.4.	Beschreibung der Kreisprozeßapparatur	185
7.2.1.5.	Zusatz von Chlor	187
7.2.1.6.	Kupferdotierung	187
7.2.1.7.	Daten zu Kapitel 3.1.1.1.	187
7.2.2.	System Zeolith - Nickel	187
7.2.2.1.	AW 500	187
7.2.2.2.	Sodalith - Katalysatoren	191
7.2.3.	System Aluminiumoxid - Nickel	191
7.2.4.	System Titandioxid - Nickel	196
7.2.5.	System Nickel - Pulver	199
7.2.6.	System Platin - Kohlenstoff	199
7.2.7.	Molybdän	200
7.2.8.	Blindversuche mit reinen Trägermaterialien	200
7.2.9.	Konventionelle Methoden	202
7.2.10.	Pulsapparatur	202
	- Aufbau und Funktionsweise	202
7.2.11.	BET - Oberflächenbestimmung	204

7.2.12.	Elektronenmikroskopaufnahmen	206
7.2.13.	Reaktionen unter vermindertem Druck	206
7.2.14.	Umsetzung schwer flüchtiger Substrate in 5.	207
	- Versuchsbeschreibung.	207
	- Bedingungen für die Reaktionen in Tabellen 37, 38, 43-47.	207
7.2.15.	Reaktionen mit ^{13}C -Methan	209
	- Versuchsbeschreibung.	209
	- Berechnung der Isotopenverhältnisse und Mar- kierungsgrade zu den Versuchen mit ^{13}C -Methan.	210
7.2.16.	Plasmaversuche	214
	- Funktionsweise der Apparatur.	214
	- Versuchsbedingungen für die einzelnen Substrate.	216
	LITERATURVERZEICHNIS	220

HETEROGENE KATALYSE IN DER GASPHASE -

Mit diesem Begriff verbindet man im allgemeinen chemische Reaktionen in Gegenwart eines Katalysators im Gaszustand und bei höheren Temperaturen.

Der Begriff des Katalysators läßt sich bis ins Jahr 1782 zurückverfolgen, als Carl Scheele ¹⁾ zum ersten Mal die beschleunigende Wirkung von Mineralsäuren bei der Esterbildung und der Verseifung entdeckte. 1823 beobachtete Johann Doeberiner ²⁾, daß sich Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwamm an der Luft spontan entzündet. Jöns Berzelius ²⁾ führte dann 12 Jahre später die Definition der Katalyse ein und Wilhelm Ostwald stellte 1900 die Verbindung zur Thermodynamik her. In seiner Rede anlässlich der Nobelpreisverleihung ³⁾ beschrieb er einen Katalysator als einen Stoff, "der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert." Katalysatoren können also den Energiegehalt chemischer Systeme nicht verändern und somit auch die Lage eines Gleichgewichtes nicht verschieben.

Zur gleichen Zeit wurde erstmals Schwefelsäure im Kontaktverfahren großtechnisch hergestellt ¹⁾.

Das wohl prominenteste Beispiel auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse ist die Synthese von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff ⁴⁾. Eng verknüpft mit diesem Prozeß sind die Namen zweier berühmter deutscher Chemiker und Nobelpreisträger, die um die Jahrhundertwende (1896-1913) maßgeblich

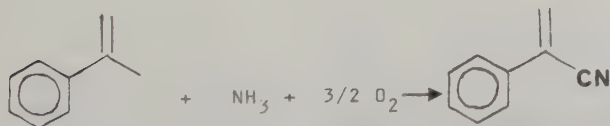
an der Entwicklung dieses Verfahrens beteiligt waren: Fritz Haber und Karl Bosch. Ostwalds Arbeiten bildeten die wissenschaftliche Grundlage für ihre Forschungen.

Etwa in den gleichen Zeitraum fiel die Schaffensperiode von Franz Fischer und Hans Tropsch, die die heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlenmonoxid entwickelten ²⁾. Ausgehend von der Entdeckung durch Sabatier und Senderens ⁵⁾, die im Jahr 1902 durch Hydrierung von Kohlenmonoxid Methan herstellen konnten, hat dieser Reaktionstyp in den letzten 10 Jahren wieder sehr an Bedeutung gewonnen ⁶⁻⁸⁾. Neben dem Mobil-oil- ⁹⁾ ist das Fischer-Tropsch-Verfahren ¹⁰⁾ das wichtigste, um aus Synthesegas, einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, eine Vielzahl von Verbindungen herzustellen ¹¹⁾: Paraffine, Olefine und sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe. Über Methanol als Zwischenprodukt sind dann weitere Grundmaterialien der chemischen Industrie zugänglich ¹²⁾: Formaldehyd, Ester, Methylhalogenide, Methylamine sowie Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Styrol, um nur die wichtigsten zu nennen.

In unserer heutigen Zeit ist die heterogene Katalyse aus dem wissenschaftlichen Labor und der Industrie nicht mehr wegzudenken. In der organischen Chemie findet sie Anwendung auf folgenden Gebieten:

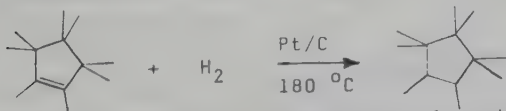
- 1) Hydrierung von Kohlenmonoxid, Olefinen, Azethylenen, aromatischen Verbindungen, aromatischen Nitroverbindungen, Nitrilen und Carbonylverbindungen.
- 2) Dehydrierung zur Darstellung von Styrolen, Formaldehyd, Laktonen und Aceton.

- 3) Oxidation zur Darstellung von Ethylenoxid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und bei der Acetoxylierung.
- 4) Oxyhalogenierung zur Darstellung von Vinylchlorid, Halogenmethanen und Halogenaromaten.
- 5) Metathese (Olefindisproportionierung).
- 6) Ammonolyse zur Darstellung von Anilinen, Toluidinen und aliphatischen Aminen.
- 7) Ammoxidation zur Darstellung von Acrylnitril, Blausäure, Pyridin und speziell funktionalisierten Verbindungen, z.B. ¹³⁾



Eine bedeutende und umfangreiche Substanzklasse in der organischen Chemie ist die der reinen Kohlenwasserstoffe. Deshalb sollen hier einmal die wichtigsten Reaktionstypen aufgeführt werden, die auf einer Katalysatoroberfläche in Gegenwart von Wasserstoff auftreten können:

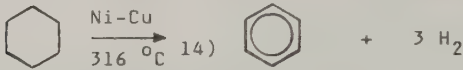
- 1) Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.



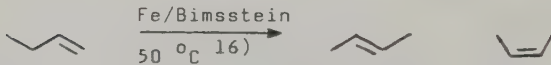
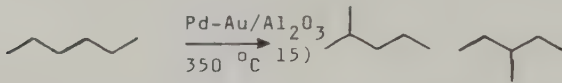
Für die Hydrierung von Permethylcyclopenten in der Gasphase wurde von uns ein Verfahren optimiert, bei dem die Reaktionsdauer von einer Woche (normale Hydrierung bei

Raumtemperatur) auf 2-3 Stunden verkürzt werden konnte.

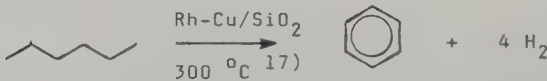
2) Dehydrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen.



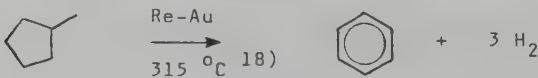
3) Isomerisierung von Alkanen und Olefinen.



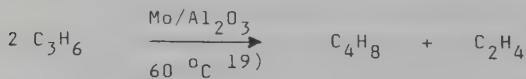
4) Dehydrozyklisierung von Alkanen.



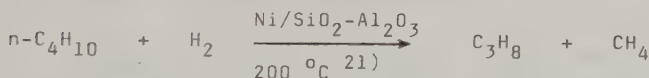
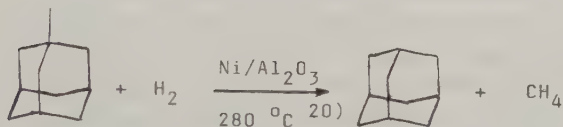
5) Dehydroisomerisierung.



6) Disproportionierung von Olefinen.



7) Hydrogenolyse (Abbau zu leichteren Kohlenwasserstoffen bis zum Methan)



Die Temperaturen bei den Reaktionen 1 bis 7 sind im allgemeinen nicht höher als 500°C , weil sonst vollständige Hydrogenolyse zum Methan die Hauptreaktion ist 22).

Die Bedeutung der Kohlenwasserstoffe nicht nur in der organischen Chemie sondern auch auf anderen Gebieten ist unumstritten: Lösungsmittel, Schmierstoffe, Treibstoffe für Motoren, Brennstoffe zur Energiegewinnung (Methan), Weiterverarbeitung zu Feinchemikalien, Farbstoffen und Polymeren. Deshalb sollten immer genügend potentielle Quellen zur Gewinnung derselben vorhanden sein. Großtechnisch werden Kohlenwasserstoffe durch Rohöldestillation und verschiedene Crack- und Reformingverfahren, sowie durch Hydrierung von Kohlenmonoxid hergestellt. Aber spätestens seit der ersten Ölkrise 1973/74 und nachdem man erkannt hatte, daß Erdöl nicht unbegrenzt zur Verfügung steht, wurde verstärkt nach Möglichkeiten gesucht, um auch Kohle und Erdgas zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen zu nutzen.

Kohle kann z.B. durch Kohlevergasung in Synthesegas übergeführt und anschließend mit den schon vorher

erwähnten Verfahren weiter umgesetzt werden ^{9,10,23-26}). Vor allem in Südafrika, wo Kohle billig und in ausreichender Menge vorhanden ist, wird heute schon knapp die Hälfte des dort verbrauchten Benzins auf diese Art und Weise hergestellt (Sasol-Werke).

Erdgas kann heute großtechnisch zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen noch nicht direkt, sondern nur auf dem Umweg über das Synthesegas eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist aber teuer und energieintensiv. Anhand der gezeigten heterogen katalysierten Reaktionen sieht man ebenfalls, daß Methan als Grundbaustein nicht konstruktiv eingesetzt werden kann. Es fällt nur als Hydrogenolyseprodukt an.

Da Methan in Form von Erdgas und vergesellschaftet mit Erdöl eine der wichtigsten Rohstoffreserven der Welt darstellt, sollte man deshalb nach Mitteln und Wegen suchen, um es als C-1-Baustein synthetisch optimal zu nutzen. In der Bundesrepublik Deutschland ²⁷⁾ ist es in der Gesamtenergierohstoffversorgung mit 16 % beteiligt, wovon in den letzten Jahren 22 % als Rohstoff eingesetzt wurden - das entspricht etwa 10 % des Gesamterdgasaufkommens. Der restliche Hauptteil wurde für die Energiegewinnung verwendet. Die industrielle Nutzung zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und weiteren Chemikalien ist sehr begrenzt und hat nur wenig Bedeutung. Der Grund liegt in dem vergleichsweise niedrigen Energieniveau des Methans (Bildungsenthalpie -17,9 kcal/Mol), sodaß chemische Umwandlungen nur unter zusätzlicher Energiezufuhr ablaufen. Zur Illustration ist in Schema 1 eine Darstellung der Verarbeitungsmöglichkeiten gezeigt ¹⁾.

Im anschließenden Literaturüberblick für die letzten Jahre sollen die Hauptreaktionen von Methan im Einzelnen vorgestellt werden, wobei für die chemische Industrie vor allem der Punkt 3 wirtschaftliche Bedeutung hat. Bei den meisten anderen Reaktionen sind die Ausbeuten und Selektivitäten zu gering. Ergebnisse aus der Patentliteratur sind nicht in allen Fällen nachprüfbar und sollten deshalb mit Vorbehalt interpretiert werden.

2. Literatur

2.1. Reaktionen des Methans

Die Reaktionen des Methans mit sich selbst und mit anderen Substraten kann man in drei Hauptgruppen unterteilen:

- 1) Reaktionen im supersauren Medium.
- 2) Reaktionen mit verschiedenen anderen Katalysatoren.
- 3) Industriell genutzte Reaktionen.

2.1.1. Reaktionen im supersauren Medium

Polymerisation und Oligomerisierung.

Die Polymerisation von Methan im supersauren Medium ist seit mehreren Jahren bekannt. So entstehen aus Methan mit einem 10-fachen Überschuß an Supersäure (Fluorsulfonsäure/Antimonpentafluorid 1:1) die Homologen Ethan, Propan usw. bis hin zu Oligomeren mit Molekulargewichten (MG) von 700. Die Reaktionen laufen bei Temperaturen von 25 °C bis 150 °C und Drucken bis zu 1,7 atm ab (28-30).

Niedere Alkane lassen sich genauso einsetzen ^{31,32}). Representative Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich: Umsetzung von C₁-C₄-Alkanen bei Raumtemperatur (RT) zu Polymeren (definiert als C₈ und höhere Alkane), Reaktionsdauer 24 Stunden, Verhältnis Fluorsulfonsäure, Antimonpentafluorid und Alkan gleich 1:1:2 ³¹).

Tabelle 1. Prozentuale Umsetzung von Alkanmonomeren
zu Polymeren ($> C_8$, bis MG 700).

Monomer	Umsatz zu Polymer %
CH_4	0.2
C_2H_6	2.5
C_3H_8	8.0
nC_4H_{10}	15.5
iC_4H_{10}	18.0

Das Hauptprodukt bei solchen Umsetzungen ist das Trimethylcarboniumion. In Abhängigkeit der Temperatur erhält man auch tertiär- C_6 , - C_7 und höhere tertiäre Homologe nebst Wasserstoff.

Polymerisation von Methan mit Olefinen

Roberts und Calihan beschreiben Umsetzungen von Methan, dem 1-2 % eines Olefins zugemischt wurden ³³⁾. Dabei werden ca. 50 % des eingesetzten Olefins zu Polymeren mit Molekulargewichten von 100 bis 700 umgesetzt, der restliche Anteil wird zum Alkan reduziert. Eine Übersicht über die eingesetzten Olefine gibt Tabelle 2.

Tabelle 2. Umsetzung von Methan mit 1-2 % Olefin-
zumischung im supersauren Medium, RT.

Olefin	Umsatz Methan	Anteil an $-\text{CH}_2$ -Einheiten
	%	im Polymer %
-	0,2	50
Ethen	5,0	20
Propen	10,0	25
Buten-1	2,5	20
i-Buten	5,0	20
trans-Buten-2	2,0	5
Butadien	6,0	20

Eine Elementaranalyse des Polymers aus Propen und Methan ergab z.B. 77,5 % Kohlenstoff, 10 % Wasserstoff und 4,6 % Schwefel, der Rest waren Schwefel-Sauerstoffverbindungen und Spuren von Antimon und Fluor. Die Gasphase über der Reaktionsmischung bestand zu 96-98 % aus Methan und 2-4 % höheren Alkanen, hauptsächlich aus dem hydrierten Ausgangsprodukt.

Alkylierung mit Methan

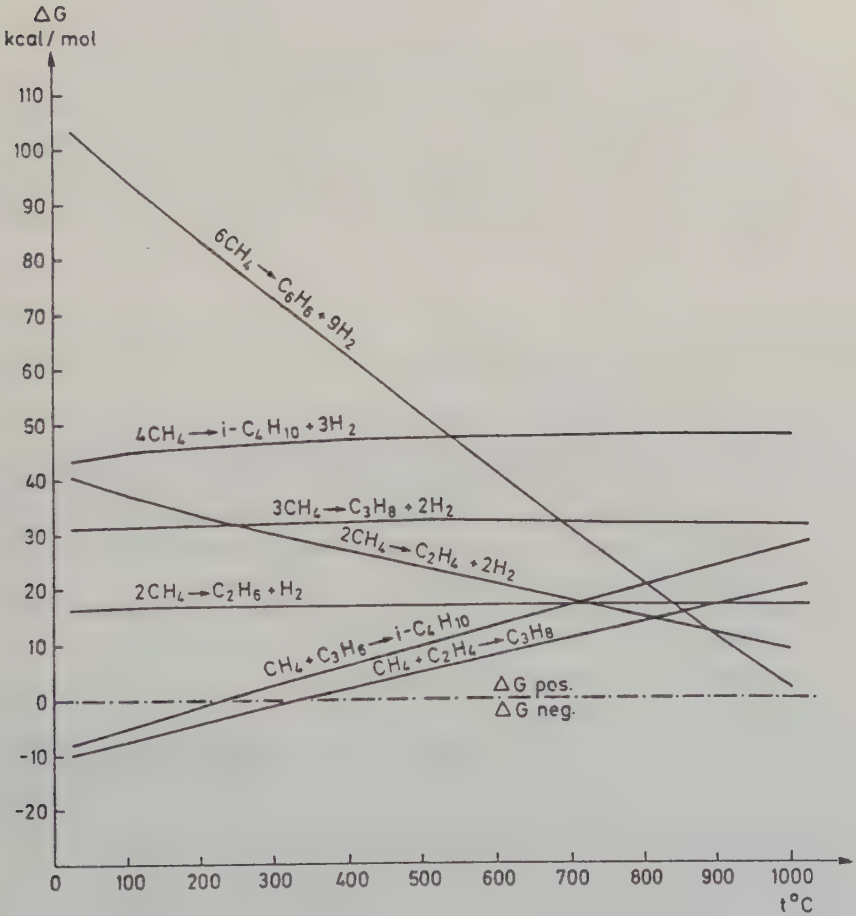
Methan läßt sich auch zur Alkylierung von Aromaten einsetzen, wie von Olah und Mitarbeitern beschrieben wurde. Ein Gemisch aus Fluorwasserstoff/Antimonpentafluorid (1:1), Methan und Benzol im Verhältnis 20:1:1 liefert bei 80 °C unter Druck nach drei Stunden 0,2 % Toluol ³⁴⁾. Diese Reaktion wurde nicht optimiert, sondern nur mechanistisch untersucht (siehe Abschnitt 2.2.1.).

Über die Reaktionen von Olefinen (Ethen, Propen) mit Alkanen (Methan, Ethan, Propan) berichten verschiedene Autoren ³⁵⁻³⁷). Thermodynamisch gesehen ist die Addition von Methan an niedere Olefine unterhalb von 225 °C günstig (siehe Abbildung 1). Kontaktiert man z.B. bei 40 °C und 2,7 atm einen kontinuierlichen Strom von 85 % Methan und 15 % Ethen mit dem System Fluorwasserstoff : Tantalpentafluorid (10:1), so enthält das Produktgemisch nach 2,5 Stunden 58 % Propan ³⁵). Um die Oligomerisierung von Ethen zu unterdrücken, wird allgemein in einem großen Säureüberschuß gearbeitet (bis zu 40-fach) ³⁶). Setzt man Gemische aus Methan, Ethen und Ethin im Verhältnis 8:1:1 ein, so entstehen Butane, Pentane und Hexane (Ausbeute je 20 %) ³⁸). Als Katalysatoren werden dabei feste Supersäuren verwendet: Antimonpentafluorid eingelagert in Graphit, Tantalpentafluorid auf Aluminiumtrifluorid und Tantalpentafluorid aktiviert mit Fluorwasserstoff.

Analoge Reaktionen von Ethen mit verschiedenen Alkanen wurden ebenfalls von Siskin und Mitarbeitern patentiert ^{40,41}), wobei die Reaktionsselektivitäten zwischen 40 und 80 % lagen und der Umsatz von Ethen ca. 70 % betrug.

Um zu zeigen, daß aus Ethen und Methan tatsächlich Propan gebildet wird, wurden in neuerer Zeit Markierungsversuche mit 13-C-Methan durchgeführt ⁴²). Olah und Mitarbeiter arbeiteten dabei ebenfalls mit festen Supersäuren als Katalysatoren. Die Experimente wurden bei Umgebungstemperatur in einer Druckapparatur (1,36-2,72 atm) ausgeführt, die an GC und GC/MS-Analytik gekoppelt war. Unter diesen Bedingungen (Antimonpenta-

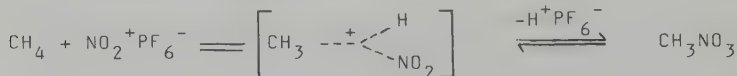
Abbildung 1. Freie Gibbs-Energien von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur ³⁹⁾.



fluorid/Graphit) entstand aus einem $^{13}\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ -Gemisch (99,1:0,9!) zu 31,5 % Propan, das eine einfache ^{13}C -Markierung enthielt (96 % ^{13}C). Das unmarkierte Propan entstand durch Oligomerisierung und Crackreaktionen des Ethens. Es ist deshalb wichtig, daß Methan in großem Überschuß eingesetzt wird, weil sonst hauptsächlich Ethen allein reagiert. Überschreitet z.B. der Molanteil von Ethen im Eduktgemisch 8 Mol%, so kann in den Produkten keine ^{13}C -Markierung mehr nachgewiesen werden.

Nitrierung und Oxidation

Methan kann im supersauren Medium nicht nur mit Kohlenwasserstoffen, sondern auch mit anderen Substraten reagieren. Die Reaktion mit Nitroniumsalzen wurde von Olah und Mitarbeitern untersucht ⁴³⁾. Bei 25 °C ist Nitromethan mit 0,1 % Ausbeute das einzige Produkt. Die Reaktionen wurden mit NO_2^+X^- (mit den Anionen PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^-) im System Methylenchlorid - Tetramethylensulfon durchgeführt. Der von den Autoren postulierte Mechanismus ist in (1) dargestellt.



Setzt man Methan mit Wasserstoffperoxid um, so erhält man Methanol ^{44,45}). Tabelle 3 zeigt einen Überblick der verwendeten Systeme und Temperaturen. Das nach der Literatur in Gl. (2) formulierte Kation wurde nicht nachgewiesen, der Mechanismus dieser Reaktion ist somit nicht gesichert. Ein Verlauf über radikalische Zwischenstufen wäre ebenso denkbar, Gl. (4).

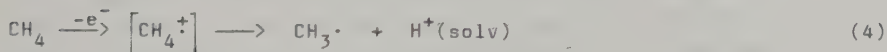
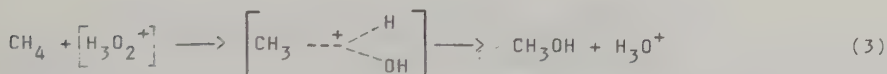
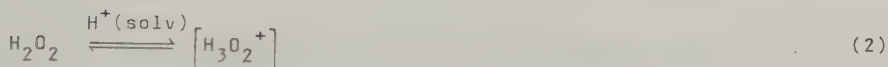


Tabelle 3. Umsetzung von Methan mit Wasserstoffperoxid in verschiedenen Systemen.

System	Temperatur	Produkt
$\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	keine Reaktion
$\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	CH_3OH
HSO_3F	$60\text{ }^{\circ}\text{C}$	CH_3OH

2.1.2. Reaktionen mit verschiedenen anderen Katalysatoren.

Oligomerisierung und Polymerisierung an heterogenen Katalysatoren.

Über die Reaktion von Methan an heterogenen Katalysatoren in der Gasphase findet man in der Literatur nur wenig Information. Dies wird verständlich, wenn man die freien Reaktionsenergien ΔG zur Bildung von höheren Alkanen aus Methan betrachtet, die durchwegs positiv und größer als 15 kcal/mol sind (siehe Abbildung 1). Ein Patent von Exxon beinhaltet z.B. die Reaktion von Methan (mit Stickstoff verdünnt) an einem Katalysator mit komplizierter Zusammensetzung und Herstellungsweise bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Normaldruck ⁴⁶⁾. Nach 30 Minuten hat das Produktgemisch die Zusammensetzung aus Tabelle 4. Wie man sieht, sind die Ausbeuten sehr gering, außerdem stellt die Regenerier-

barkeit bei solchen Katalysatoren ein allgemeines Problem auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse dar.

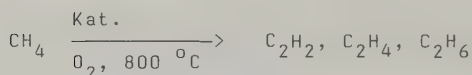
— Pyrolytische Reaktionen bei 900-1500 °C sind ebenfalls bekannt, haben aber aus wirtschaftlichen und energetischen Gründen keine Bedeutung ⁴⁷⁾.

— Läßt man Methan allein bei 500 °C an einem Thoriumdioxid-Siliziumdioxid-Kontakt reagieren, so erhält man geringe Mengen Ethan und Ethen ⁴⁸⁾.

Tabelle 4. Prozentuale Produktzusammensetzung der Reaktion Methan/Stickstoff,
Katalysator A: 0,2 % Platin, 3,8 % Chrom, 8,3 % Kalzium + 3,5 % Kalzium (Spinell), 700 °C, 1 atm, Reaktionszeit 30 min;
Katalysator B: Katalysator A nach Regenerierung mit Sauerstoff bei 700 °C.

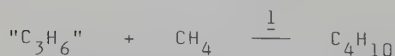
Komponente	Ausbeute	Kat. A	Kat. B	%
CH ₄		26.34	31.23	
C ₂ H ₄		2.69	3.39	
C ₂ H ₆		0.47	0.58	
C ₃ H ₈		0.02	-	
C ₄ H ₈		-	0.02	
nC ₄ H ₁₀		-	0.05	
C ₆ H ₆		6.87	8.10	
N ₂		63.60	56.63	
C (als Belag)		2.48	2.16	
Umsatz CH ₄		28	28	

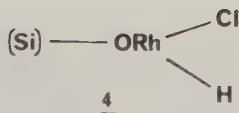
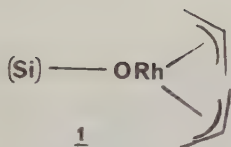
—Unter oxidativen Bedingungen reagiert Methan zu C_2 -Kohlenwasserstoffen, wobei die Umsetzung bezüglich Methan sehr gering ist (max. 5%, Mangankatalysator, 800 °C). Hauptprodukt ist Ethylen mit geringen Mengen Ethan und Spuren Ethin ⁴⁹). Die untersuchten Metallkatalysatoren überstreichen einen weiten Bereich, in dem Mangan, Cadmium, Zinn, Antimon, Thallium, Blei und Wismut am aktivsten sind. In Form ihrer Oxide werden sie auf Aluminiumoxidträger eingesetzt.



Reaktionen an homogenen Katalysatoren

Die Funktionalisierung von Methan und Umsetzung zu höheren Homologen an Übergangsmetallkomplexen fällt in das Gebiet der Aktivierung von Alkanen durch homogene Katalyse, auf dem in den letzten Jahren sehr intensiv und erfolgreich gearbeitet wurde (siehe Kapitel 2.2.). Für Methan als Kohlenwasserstoff sei diese Reaktion am Beispiel des Allyl-Rhodiumkomplexes 1 demonstriert, wo Schwartz und Mitarbeiter zeigen konnten, daß Methan mit einem Allylliganden zu Butan reagiert (7). ⁵⁰).





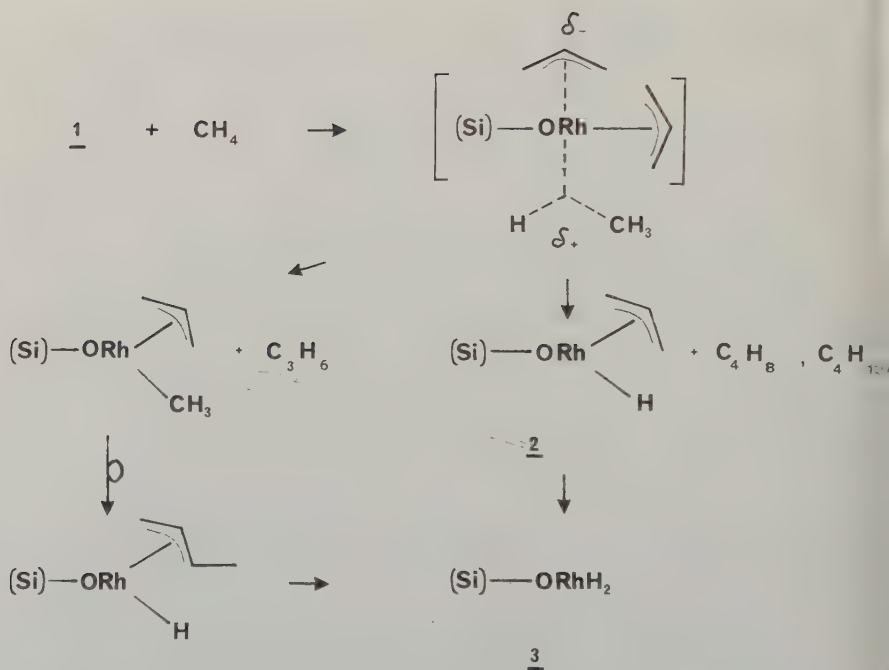
Behandelt man 1 (0.115 mMol Rhodium) mit 1.2 mMol Methan (Reaktionsdauer 2 Tage, 100 °C), so erhält man ein Gemisch von Hydridokomplexen 2 und 3, sowie Propen (0.017 mMol) und geringe Mengen Butan und Buten. Die Aufarbeitung eines aliquoten Teils an Rhodiumkomplexen (0.065 mMol) mit Methanol/Methanolat ergab Propan (0.031 mMol), Butan (0.012 mMol) und n-Hexan (0.058 mMol). Da bekannt war, daß die Protolyse von 1 Propan und n-Hexan ergibt, konnte die Bildung der übrigen Verbindungen hinreichend erklärt werden (siehe Schema 2).

Versuche mit 13-C markiertem Methan unter genau den gleichen Bedingungen ergaben den Beweis, daß Methan, wenn auch nicht ausschließlich, mit einem der Allylliganden reagiert hatte: Im Butan, das nach der Protolyse entstanden war, konnte ein 70 %iger Einbau von 13-C nachgewiesen werden, wohingegen Propan und Hexan keine nennenswerte Markierung enthielten.

— Setzt man einen Chlorokomplex 4 mit Methan unter den gleichen Bedingungen um, und arbeitet durch Behandeln mit Chlor auf, so erhält man Methylchlorid ⁵⁰). Auch hier konnte die Reaktionsfolge durch Einsatz von 13-C-Methan nachgewiesen werden.

— Ein weiteres Beispiel zur Umsetzung von Methan zu

Schema 2



Chlormethan ist die Reaktion im wässrigen System von löslichen Platin(II,IV)-chlorokomplexen unter hohen Methandrukken (100 atm Methan, 100-140 °C) ⁵¹⁾. Die Analyse der Reaktionsmischung ergab neben Methyl-Platin-Komplexen auch Methylchlorid und Methanol. Als katalytisch und C-H-aktivierende Spezies ist hier ein Pt(II)-Komplex anzusehen, der Pt(IV)-Komplex überträgt nur Elektronen (siehe Abschnitt 2.2.3.).

Reaktionen unter Bestrahlung und in elektrischen Entladungen

— Bestrahlt man einen Zeolith (Y-Typ), der mit Silber dotiert ist, mit UV-Licht im sichtbaren Bereich, so sind ausgehend von Methan, sehr geringe Mengen Ethan und Spuren von Propan nachzuweisen (Umsatz 0.25 %, Selektivität 93 % Ethan, Raumtemperatur, Normaldruck) ⁵²⁾.

— Die Blitzlichtphotolyse eines Methan-Wasser-Gemisches ergibt Methanol ⁵³⁾, unter Plasmabedingungen ("kaltes Plasma") erhält man Aldehyde, Ketone, Alkohole und Säuren ⁵⁴⁾.

— Eine sehr interessante Reaktion ist die Herstellung von Polymerschichten auf den verschiedensten Materialien, die bei Methan, Ethen und Ethin durch elektrische Glimmentladungen induziert wird. Methan hat sich dabei am besten bewährt ⁵⁵⁾. Diese Methode wird auch im medizinischen Bereich angewendet, wo bei künstlichen Membranen eine ultradünne Beschichtung mit Methanpolymer ($< 1000 \text{ \AA}$) ausreichend ist, um die

Verträglichkeit gegenüber dem Blut wesentlich zu verändern ⁵⁶⁾.

Die gezielte Umsetzung von Methan zu C_1 - C_4 -Kohlenwasserstoffen ist ebenfalls bekannt ^{57,58)}. In einer stillen elektrischen Entladung entstehen z.B. hauptsächlich Ethan und Propan (50 Hz, 10-20 kV, $3-10 \times 10^4$ Pa CH_4) ⁵⁷⁾. Wirtschaftliche Anwendung dieser Reaktion ist aber nicht gegeben.

Unter der Einwirkung von Glimmentladungen polymerisiert Methan zusammen mit Tetramethylsilan oder Tetramethylstannan ⁵⁹⁾. Die resultierenden Polymere finden verschiedenartige Verwendung, z.B. das CH_4 - $SnMe_4$ -Polymer als UV-35-Filter.

In einer elektrischen Entladung wird die Reaktion von atomarem Wasserstoff mit Methan beschrieben ⁶⁰⁾. Bei sehr geringen Umsätzen ist Ethan das einzig nachweisbare Produkt (Bedingungen: 350-550 °C, 5-15 Torr Inertgas, 8.5-90 mTorr H_2 , 17-346 mTorr CH_4).

Reaktionen von Methan mit verschiedenen anderen Substraten

Außer den Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen und der industriellen Nutzung sind noch einige spezielle Reaktionen des Methans bekannt. Ein Großteil davon ist Inhalt von Patenten. Im folgenden Absatz sollen nur einige Beispiele erwähnt werden.

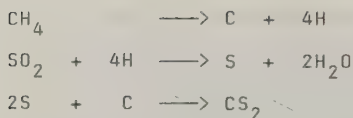
—Als Methylierungsreagens kann man Methan nicht nur im supersauren Medium, sondern auch in der Gasphase einsetzen. Pyridin und Monoalkylpyridine werden an Nickel-Aluminium-Katalysatoren in 2-Stellung methyliert (Reaktionstemperaturen 150-400 °C) ⁶¹).

—An Nickel- oder Kobaltkatalysatoren läßt sich bei 300-475 °C auch Phenol methylieren. Bei 444 °C z.B. beträgt die Ausbeute an Kresolen 9 % ⁶²).

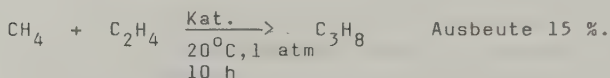
—Acetonitril läßt sich aus Methan und Blausäure herstellen, wenn man bei 850 °C in Gegenwart eines Radikalstarters arbeitet. Der Umsatz an Blausäure ist 25 % ⁶³).

—Die Firma Hoechst AG hat ein Verfahren patentiert, um Dichlormethylphosphin aus Methan und Phosphortrichlorid herzustellen ⁶⁴). Bei Temperaturen von 550-650 °C liegen die Ausbeuten zwischen 80 und 98 %, Methan wird in vierfachem Überschuß eingesetzt.

—Methan und Schwefeldioxid können zu Schwefelkohlenstoff reagieren. Bei Temperaturen von 800-850 °C könnte die Produktbildung nach den Gleichungen (8) bis (10) ablaufen. Als Katalysatoren werden Aluminiumoxid, Kalziumoxid, Bariumoxid, Alumosilikate, Siliziumdioxid sowie Bleisalze (z.B. Bleiphosphate) verwendet ⁶⁵).

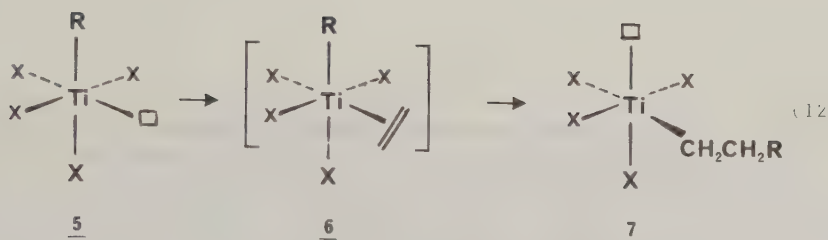


— Von russischen Autoren wird berichtet, daß sich Ethen mit Methan im System Tetrabutoxytitan/Triethylaluminium mit Benzol als Lösungsmittel zu Propan umsetzen läßt ⁶⁶). Die Reaktion ist



interessant, weil sie formal der Addition von Methan an eine Doppelbindung entspricht (analog der Hydrierung). Könnte man andere Olefine ebenso einsetzen, so wäre eine gezielte Kettenverlängerung mit Methan als C_1 -Baustein denkbar. Über festen Supersäuren in der Gasphase ist obige Reaktion, (11), ebenfalls möglich und wurde mit markiertem Methan durchgeführt ⁴²).

Aus der Literatur ist nicht zu entnehmen, nach welchem Mechanismus die Gleichung (11) in flüssiger Phase abläuft. Der benutzte Katalysator ist am besten mit einem Ziegler-Natta-System (Titanhalogenid-Trialkylaluminium) vergleichbar, für den in der Literatur folgender Mechanismus zur Olefinpolymerisation vorgeschlagen wird, (12) ⁶⁷).



In Lösung könnte Titan als oktaedrisch koordinierter Komplex 5 vorliegen (R=Alkyl, X=Anionen), wobei eine Koordinationsstelle unbesetzt ist ($\square$). Will man z.B. Ethen polymerisieren, so geht 5 in den π -Komplex 6 über, aus dem durch Insertion 7 entsteht. Dieser hat wieder eine freie Koordinationsstelle und die Reaktionsschritte können wiederholt werden. Nach Aufarbeitung erhält man dann ein Polymer. Die Existenz von Komplexen wie z.B. 6 wurde nicht nachgewiesen.

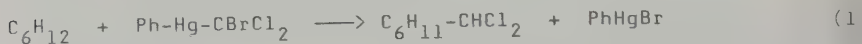
Eine Diskussion der Produktbildung in (11) ist sehr problematisch, weil der Ziegler-Natta-Mechanismus selbst noch nicht vollständig aufgeklärt ist und aus der Patentliteratur [66] nur ungenügende Angaben über die genauen Versuchsbedingungen zu entnehmen sind. Falls die Bildung von Propan nach einem Ziegler-Natta-Mechanismus ablaufen würde, dann müßte R gleich Methyl sein und die Reaktion nach dem ersten Insertionsschritt abgebrochen werden. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Bildung von Propan deshalb nur unter Vorbehalt nachzuvollziehen, die Hauptreaktion dürfte wahrscheinlich die Polymerisation von Ethen sein.

---Die Reaktion von Dichlorcarben mit Methan und Cyclohexan wird in der Patentliteratur erwähnt, Gl. (13,14) ⁶⁸⁾.



Die Reaktionen wurden in einem Flußreaktor mit steigenden Temperaturgradienten (200-550 °C) durchgeführt, eingespeist wurde ein Gemisch aus Chloroform und Kohlenwasserstoff. In Gleichung (14) entstand z.B. als Hauptprodukt Chlormethylen cyclohexan (Anteil im Produktkondensat 80 %), Nebenprodukte waren Toluol, Cyclohexen und Dichlormethylcyclohexan.

Die Insertion von Dichlorcarben in C-H-Bindungen ist bekannt und wird im Fall des Cyclohexans in der Literatur beschrieben ⁶⁹⁾. Dabei wird primär Dichlormethylcyclohexan gebildet, (15).



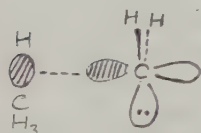
Bei den Temperaturen, die bei den Reaktionen in (13) und (14) angewendet werden, wird aus Chloroform das Carben gebildet, welches insertiert. Anschließend entstehen durch Chlorwasserstoffabspaltung Chlormethylen cyclohexan bzw. Vinylchlorid.

Für die Insertion von Carben in Methan, Siliziumwasserstoff und Wasserstoff wurden auch ab initio Berechnungen durchgeführt ⁷⁰⁾. Danach erfolgt die Wechselwirkung von Singulett-Carben und Methan über das p-Orbital am Carben und das C-H-Orbital am Methan, 8. Mit Triplett-

Carben läuft die Reaktion über die Bildung von zwei Methylradikalen, 9 und Abbildung 2 (MINDO) ⁷¹⁾.



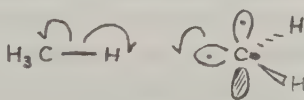
(16)



HOMO

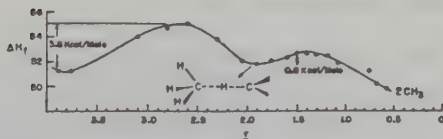
LUMO

8



9

Abbildung 2. Berechneter Reaktionsweg zu 9 ⁷¹⁾.

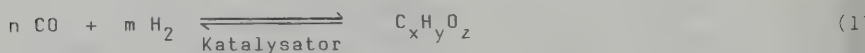


2.1.3. Industriell genutzte Reaktionen

In diesem Abschnitt sollen einige Reaktionen behandelt werden, die nicht nur wissenschaftliches Interesse haben, sondern auch im industriellen Maßstab angewendet werden. Methan wird hauptsächlich in Wärmekraftwerken verbrannt (siehe Abschnitt 1, Seite 6). Weiterhin wird es anstelle des teureren Wasserstoffes zur Vorreduktion von Erzen eingesetzt ⁷²⁾ und als Motorentreibstoff getestet ⁷³⁾. Bei manchen Zeolithkatalysatoren erreicht man durch vorhergehendes Passivieren mit Methan bessere Eigenschaften ⁷⁴⁾, und in der Stahlindustrie erzeugt man durch Oberflächenbehandlung harte Schutzschichten, die mehr Kohlenstoff bzw. Siliziumkarbid enthalten, als der übrige Stahlkörper.

Produktion von Synthesegas

Wie schon erwähnt ist Synthesegas ein sehr wichtiges Ausgangsmaterial für die Darstellung einer Vielzahl von organischen Verbindungen ^{10-12,26)}.



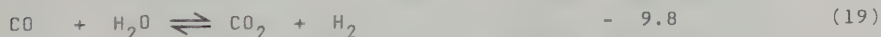
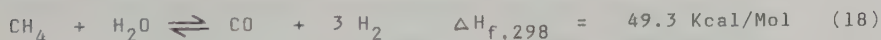
In der Bundesrepublik Deutschland beruhen ca. 45 % der Synthesegaserzeugung auf Erdgas ²⁷⁾, zu 55 % werden sonstige Kohlenwasserstoffe sowie Schweröle eingesetzt (Texaco-Verfahren).

Grundsätzlich gibt es dazu zwei Verfahren:

1) Die autotherme partielle Oxidation mit Sauerstoff oder sauerstoffangereicherter Luft im Flammenreaktor bei 1200 bis 1400 °C unter Drucken von 50 bis 80 bar.

2) Das katalytische Steam-Reforming (Dampf-Spaltung) im Gemisch mit Wasserdampf bei höheren Temperaturen in der Gasphase (830 bis 900 °C, 20 bis 40 bar).

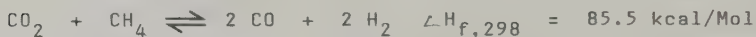
Für Methan kommt hauptsächlich die zweite Möglichkeit in Frage, bei der zwei Reaktionen nebeneinander ablaufen (18,19). Die Hauptprodukte sind Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, sowie nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Das Produktgemisch in (18) wird "Spaltgas" genannt, Kohle und Wasser ergeben das eigentliche "Synthesegas", (20).



Die Gleichungen (17) bis (21) sind Gleichgewichtsreaktionen und somit stark vom gewählten Katalysator abhängig. Dieser sollte möglichst unempfindlich gegen Katalysatorgifte sein, damit man die Rohgase weitgehend ungereinigt einsetzen kann (Kosteneinsparung). Aus wirtschaftlichen Gründen sind solche Eigenschaften in der Industrie mehr denn je gefragt und auch in Bezug auf den Umweltschutz wichtig. Katalysatorgifte wie Schwe-

fel, Arsen und andere Schwermetalle sollen auf der einen Seite die Aktivität nicht negativ beeinflussen und auf der anderen Seite nicht einfach ins Abfallgas gehen. Ähnliche Probleme treten bei der Entgiftung von Autoabgasen auf.

Um die Reaktion von Methan zu Spaltgas bzw. Synthesegas optimal zu gestalten, wird mit Wasser im Überschuß gearbeitet. Außerdem setzt man Kohlendioxid zu, damit das Verhältnis Kohlenmonoxid zu Wasserstoff ausgeglichen wird.



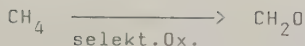
Wie man aus (18) sieht, entsteht Wasserstoff im Überschuß, speziell im Hinblick auf die Reaktion zu Methanol, (21) ¹⁰).

Katalysatorsysteme zur Umwandlung von Methan in Synthesegas bestehen z.B. aus Nickeloxid, NiO, auf verschiedenen Trägern wie Kalziumaluminat, Raschigringen oder Aluminiumoxid.

Darstellung von Formaldehyd

Formaldehyd wird in der Industrie hauptsächlich in der Polymerenchemie eingesetzt. Aufgrund der vielseitigen Verwendung zur Herstellung von Gebrauchsgütern gibt er wegen seiner Giftigkeit Anlaß zu politisch-ökologischen Diskussionen.

Die Herstellung erfolgt durch partielle Oxidation von Methan oder Methanol.



(23)

Diese Synthese birgt einige Schwierigkeiten in sich, weil Methan nicht ohne weiteres selektiv oxidiert werden kann. Das Problem kann teilweise gelöst werden, wenn man kurze Kontaktzeiten ⁷⁵⁾ wählt und mit verschiedenen Zusätzen arbeitet. So beträgt die Ausbeute an Formaldehyd mit 0.2-0.5 % Dimethylether als Aktivator ca. 5 % ⁷⁶⁾. Technisch werden zur Oxidation bei 600 °C Luft-sauerstoff und katalytische Mengen an Stickstoffdioxid oder ozonhaltiger Sauerstoff bei 120 °C in Gegenwart eines Katalysators (Silberoxid auf Bariumoxid) verwendet.

—Russische Autoren entwickelten einen vielversprechenden Einstufenprozess mit Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Katalysatoren ^{77,78)}. Die Ausbeuten können nach einem russischen Patent noch erhöht werden, wenn man den $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit 10 % Kaliumborat ($\text{K}_4\text{B}_4\text{O}_7$) belegt ⁷⁹⁾.

In einem französischen Patent wird für den gleichen Prozess Alumosilikat mit Königswasser ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1) behandelt und bei 600 °C kalzinert ⁸⁰⁾. Alle bis jetzt erwähnten Reaktionen laufen im Temperaturbereich von 600-800 °C ab.

—Es können auch Palladium/Aluminiumoxid-Katalysatoren eingesetzt werden ⁸¹⁾. Die Umsetzungen finden unter Atmosphärendruck in einem integralen Flußreaktor bei Temperaturen von 300-500 °C statt, also bedeutend niedriger als bei den vorher beschriebenen. Außerdem wurde der Einfluß von chlorhaltigen Zusätzen (Mono- bis Tetra-chlormethan) untersucht, wobei der Gesamtumsatz an Methan sank, aber die Selektivität bezüglich des Formaldehyds

anstieg. Die besten Ergebnisse konnten mit Methylchlorid erzielt werden.

Halogenierung von Methan

Halogenierte Methanverbindungen finden Anwendung als Kühlmittel (Freone), als Lösungsmittel in der chemischen Industrie, als Treibstoff, bei der Teflonherstellung, in der pharmazeutischen Industrie, sowie bei Feuerlöschsystemen. Die weltweite Kapazität an Methanchlorierungsprodukten ist für 1983 in Tabelle 5 dargestellt ⁸²⁾.

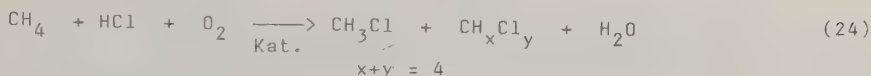
Tabelle 5. Weltweite Kapazität an Methanchlorierungsprodukten in 1000 Jahrestonnen, für das Jahr 1983.

Region	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
Nordamerika	312	369	233	581
Japan	70	52	49	67
Westeuropa	303	410	153	510

— Im Benson-Prozess ⁸³⁾ erhält man aus Chlor und Methan Methylchlorid, das durch thermische Verfahren weiter zu Ethylen, Azethylen und Vinylchlorid umgewandelt wird.

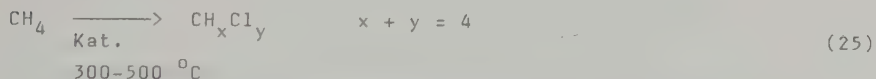
— Pyrolysiert man ein Methan-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch bei 718 °C (Kontaktzeit 0.037 sec.), so entsteht 1,1-Dichlorethan (60 Mol%), Monochlormethan und Trichlormethan (je 20 Mol%) ⁸⁴⁾.

—Die technische Darstellung von Chlormethanen durch oxidative Chlorierung erfolgt nach Gleichung (24).



Als Katalysatoren für diese Reaktionen werden Kupfer-(II)-chlorid/Kaliumchlorid-Schmelzen bei 500 °C eingesetzt ⁸⁵⁾. Ebenso wird die Verwendung von Trägerkatalysatoren aus Kupfer (II)-chlorid, Kaliumchlorid ⁸⁶⁾ auf Siliziumdioxid mit Lanthantrichlorid ⁸⁷⁾, auf Titandioxid, Aluminiumoxid oder in Gegenwart von Lanthanpentachlorid ⁸⁸⁾ beschrieben.

Die VEBA-AG hat ein Verfahren patentiert, bei dem ein ebenfalls heterogener Katalysator aus Chromoxid, Alkalihexafluorosilikat und Siliziumdioxid, Aluminiumoxid sowie Alkalisilikat verwendet wird ⁸⁹⁾. Die Temperaturen liegen bei den hier beschriebenen Systemen um 330-470 °C, und der Mechanismus, nach dem diese heterogen katalysierten Reaktionen ablaufen, ist radikalisch.



—Gemischte Fluor-Chlor-Methanverbindungen werden normalerweise dargestellt, indem man bei Chlormethanen das Chlor schrittweise substituiert, z.B. mit Fluorwasserstoff. Will man heterogen in der Gasphase arbeiten, so eignen sich dazu Aluminium- oder Chromfluoride, sowie Kalzium-/Kupferfluoride. Letztere werden aus wässrigen Lösungen gefällt und bei 500-700 °C kalzi-

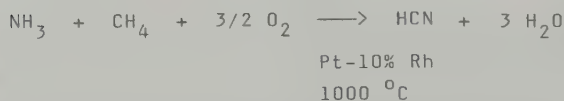
niert ⁹⁰⁾. Aus Tetrachlorkohlenstoff erhält man in einem Einstufenprozess über Fluorwasserstoff/Antimon-pentafluorid die Produkte Monofluortrichlormethan (Freon 11) und Difluordichlormethan (Freon 12), (Montedisonprozess) ⁹¹⁾.

Produktion von Blausäure

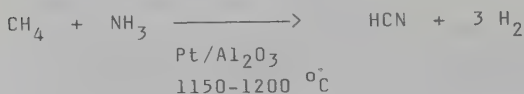
Blausäure ist ein vielseitig einsetzbares Reagens (Zyannhydrinsynthesen) und wird in der chemischen Industrie hauptsächlich zur Synthese von Methacrylsäure (Polymethacrylate) und Acrylsäurenitril verwendet.

Für die Herstellung aus Methan gibt es drei Methoden ⁹²⁾:

- 1) Beim Andrussow-Prozess wird Methan, Ammoniak und Luft-sauerstoff an einem Platin-Kontakt umgesetzt, wobei die Ausbeute 60-65 % beträgt.



- 2) Beim Degussa-Prozess pyrolysiert man ein Gemisch aus Methan und Ammoniak an Platin/Aluminiumoxid oder bei ca. 1400 °C ohne Katalysator; die Ausbeute ist hier 90-91 % bezogen auf Methan.



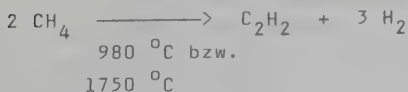
3. Beim Shawinigan-Prozess können auch höhere Alkane eingesetzt werden, wobei Temperaturen von 1300-1600 °C notwendig sind (Fließbett-Reaktor aus Koks). Deshalb ist dieses Verfahren an Örtlichkeiten gebunden, wo die notwendige Elektrizität zur Reaktorbetrieung billig zu generieren ist.

— Verwendet man Aluminiumoxid als Kontakt, so kann man die Ausbeute generell auf das Vierfache erhöhen, wenn man ca. 10 % Schwefelwasserstoff zusetzt ⁹³⁾. Der eigentliche Katalysator ist hier Aluminiumnitrid, AlN, das durch die Reaktion des Trägers mit Ammoniak entsteht.

Synthese von Ethin

Ein weiteres wichtiges Rohprodukt für die chemische Industrie ist das Ethin, aus dem sich fast alle organischen Verbindungen aufbauen lassen. Als wichtigstes Beispiel sei die Reppe-Chemie erwähnt ^{26,94)} (siehe auch Schema 1, Seite 7).

Aus Methan kann man Ethin in einer Reihe von Pyrolyseverfahren bei sehr hohen Temperaturen (bis 2000 °C) herstellen. Ein Gemisch aus Methan und Wasserstoff ergibt z.B. bei 1750 °C im elektrischen Lichtbogen 81 % Ethin (Umsatz 92 %) ⁹⁵⁾. Arbeitet man mit zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren, wobei der erste Platindraht enthält und der zweite mit Quarz gefüllt ist, so kann man die Reaktionstemperatur auf 980 °C senken. In diesem Fall wird Methan nur zu 25 % umgesetzt ⁹⁶⁾.



(28)

2.2. AKTIVIERUNG VON METHAN

Wie aus dem vorangegangenen Kapitel deutlich wurde, sind die Reaktionen von Methan sehr vielfältig. Dazu ist eine Aktivierung notwendig, d.h. es müssen eine oder mehrere der C-H-Bindungen gelockert oder gebrochen werden. Ist ein geeigneter Reaktionspartner anwesend, dann wird anschließend die Bildung einer neuen C-X-Bindung ermöglicht. X kann z.B. Deuterium (H/D-Austausch) und im Prinzip auch jedes andere Element des Periodensystems sein. Diese sogenannte C-H-Aktivierung kann auf verschiedene Art und Weise initiiert werden. Folgende Punkte sollen näher erläutert werden:

- 1) ionische Aktivierung
- 2) radikalische Aktivierung
- 3) Aktivierung durch Metalle

C-H-Aktivierung ist natürlich nicht nur auf Methan beschränkt, sondern ist ebenso bei anderen Kohlenwasserstoffen möglich. Die Beispiele mit Methan sollen hier bevorzugt diskutiert werden.

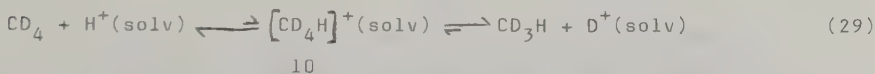
2.2.1. Aktivierung durch Supersäuren

Der Mechanismus der Aktivierung von Methan im supersauren Medium bei Polykondensationsreaktionen ist noch nicht vollständig geklärt.

Das Experiment zur einfachsten Reaktion mit C-H-Aktivierung, dem H/D-Austausch im Methan, hat folgendes Ergebnis:

In magischer Säure (Fluorsulfonsäure - Antimonpentafluorid) findet mit Methan-d₄ bei Raumtemperatur und einer Atmosphäre nach 5 Stunden ein 5 %iger (bzw. nach 96 Stunden 12 %) Austausch statt ²⁹). Prinzipiell kann man für diese Reaktion zwei Mechanismen formulieren.

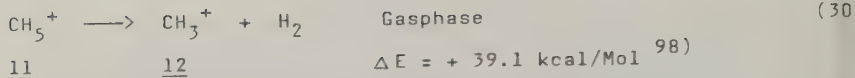
a) Für einen ionischen Mechanismus ^{29,31,32}) wird in der Literatur ein Gleichgewicht zur Protonierung von Methan formuliert, bei dem ein pentavalentes Carbonium-ion entsteht. Der H/D-Austausch könnte dann nach (29) ablaufen, wobei 10 allerdings nicht nachgewiesen werden konnte. Nach Berechnungen hat CH₅⁺ in der energieärmsten



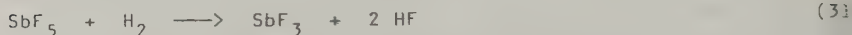
Form C_s-Symmetrie ^{29,97}).

Für die weiteren Schritte zur Polykondensation wird die Bildung eines Methylkations 12 (30) angenommen, aus dem dann sukzessive durch Anlagerung an Methan oder andere Alkane höhere homologe Kationen entstehen könnten ^{29,30}). Im Fall des Benzols wird für die Bildung von Toluol ein elektrophiler Angriff am Aromaten postuliert ³⁴).

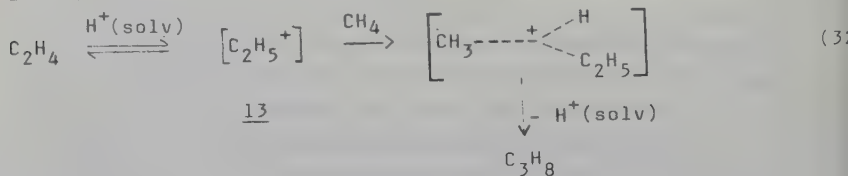
Diese Formulierungen sind deshalb problematisch, weil primäre Kationen (Methyl, Ethyl) in Lösung wegen ihrer Instabilität nicht nachgewiesen werden können. Sekundäre (Isopropyl) und tertiäre Kationen sind dann wieder existent, wobei bei der Polykondensation von Methan hauptsächlich das tertiär-Butylkation vorliegt. Ein zweiter kritischer Punkt ist die Entstehung von Wasserstoff in (30) und in nachfolgenden Reaktionsschritten. Im Supersauren wurde dabei weniger Wasserstoff gefunden, als erwartet. Es wurde deshalb



angenommen, daß in einer Nebenreaktion Antimonpentafluorid reduziert wird (31), und dieser Anteil fehlte dann in der Gasphase (32). Ein exakter Nachweis der Stöchiometrie war nicht möglich.



Bei den Reaktionen von Alkanen mit Alkenen wird als erster Schritt die Protonierung des Olefins postuliert, anschließend die Reaktion mit dem Alkan (33,35,37). Für den speziellen Fall der Reaktion von Methan mit Ethylen zu Propan konnte im System Fluorwasserstoff-Tantalpentafluorid durch geeignete Versuchsführung indirekt demonstriert werden, daß ein Ethylkation involviert sein muß, 13, Gl. (32) (37). Bei Versuchen in der Gasphase an festen Supersäuren mit 13-C-Methan kam man zum gleichen Ergebnis (42). Untersuchungen im Hochdruckmassenspektrometer zeigen einen ähnlichen Reaktionsverlauf. Aus Methan entstehen hier u.a. CH_5^+ und C_2H_5^+ , wobei letzteres mit CH_4 analog Gleichung (33) abreagiert. Die Konzentration an CH_5^+ dagegen bleibt nahezu unverändert (99).

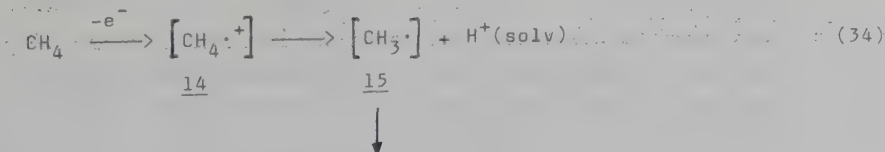




Im Fall von festen Supersäuren werden die notwendigen Protonen z.B. durch Imprägnierung mit Fluorwasserstoff zur Verfügung gestellt ⁴²⁾.

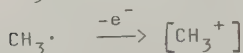
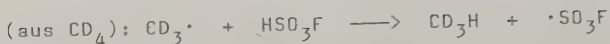
Bei Reaktionen von Kohlenwasserstoffen an Aluminosilikat-Katalysatoren ¹⁰⁰⁾ (Zeolithe) oder Oxiden wie z.B. Aluminiumoxid ¹⁰¹⁾ oder Chromoxid ¹⁰²⁾ könnte man ebenfalls ionische Mechanismen formulieren. Spaltet man z.B. aus Aluminiumoxid durch Erhitzen (bis 500 °C) Wasser ab (teilweise Dehydroxylierung), so werden auf der Oberfläche negative (Sauerstoff) und positive (Aluminium) Gitterstellen erzeugt ¹⁰³⁾. An diesen Einheiten können C-H-Bindungen in Alkanen heterolytisch gespalten werden. Bei Temperaturen um 300-350 °C sind die Hydroxylprotonen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ delokalisierbar, sodaß aus dieser Situation CD_4/CH_4 - bzw. CD_4/H -Austausch ¹⁰⁴⁾ möglich wird. Als weiteres Beispiel seien die Reaktionen von n-Butenen auf H-Mordenit (Zeolith) erwähnt, wo bei Temperaturen um 120-170 °C gesättigte und olefinische Kohlenwasserstoffe (bis C_8) entstehen können ¹⁰⁵⁾.

b) Eine Alternative zu den obigen Mechanismen für die Polykondensation von Methan und Alkanen wäre die Formulierung mit Radikationen. Dabei würde im Prinzip aus Methan bzw. Methan- d_4 über das Radikalkation 14 ein Methylradikal 15 entstehen, (34). Folgereaktionen ergäben Methan (bzw. H/D-Austausch), Ethan oder ein Methylkation.





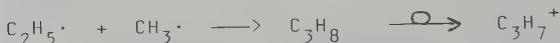
Folgereaktionen:



Der Aufbau von Polykondensationsprodukten könnte dann durch analoge Reaktionen der Folgeprodukte formuliert werden, z.B. mit Ethan in (35). Gleichungen (34c, 35d) sind unwahrscheinlich, weil hier primäre Kationen entstehen.



Folgereaktionen:



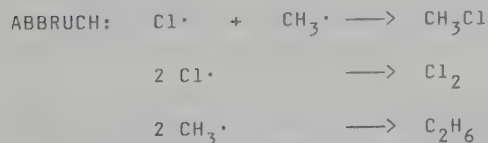
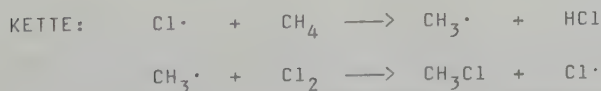
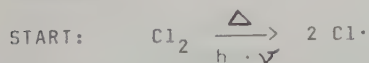
Da Teilchen wie 11 bis 17 bis jetzt in Lösung nicht nachgewiesen werden konnten, sind die vorgeschlagenen Mechanismen nicht gesichert. In der Literatur ist der Mechanismus wie in a) beschrieben, aber im supersauren Medium kann man den Verlauf über Radikationen nicht ausschließen.

Im Gegensatz zur flüssigen Phase sind die Ionen des Methans in der Gasphase nachweisbar ¹⁰⁶⁾. Unter normalen massenspektroskopischen Bedingungen können dabei, ausgehend von Methan, CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ und weitere homologe Kationen entstehen. Im Hochdruckmassenspektrometer haben dagegen Teilchen wie z.B. CH_3^+ und CH_4^+ sehr kurze Lebensdauern und werden nicht beobachtet ⁹⁹⁾.

2.2.2. Aktivierung durch Radikalbildung

Eine zweite Möglichkeit, um Methan zu aktivieren, ist die Erzeugung von Radikalen. Dies sei am Beispiel der Chlorierung erläutert, die nach einem klassischen Radikalmechanismus abläuft ¹⁰⁷⁾. Mehrfachhalogenierung findet ebenfalls statt, Schema 3.

Schema 3.

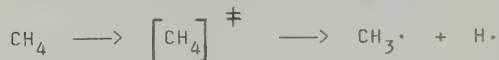


Methylradikale als Zwischenstufen werden prinzipiell bei allen Reaktionen durchlaufen, die unter Radikalbedingungen stattfinden:

a) Reaktionen bei hohen Temperaturen (Pyrolysen).

b) Reaktionen unter Bestrahlung (z.B. UV, Blitzlicht, γ -Strahlung). Bestrahlt man z.B. Benzol auf dehydratisiertem Siliziumdioxid, so entstehen bei geeigneter Porengröße durch Rekombination mit SiO- bzw. Si-Radikalen aus der Oberfläche stabile Spezies. Nach γ -Bestrahlung von Methan, Ammoniak und Kohlendioxid kann man die entsprechenden $\text{CH}_3\cdot$, $\text{NH}_2\cdot$, $\text{CO}_2\text{H}\cdot$ -Radikale beobachten ¹⁰⁸⁾.

c) Unter Plasmabedingungen durch Elektronenstöße, wobei hier die Bildung eines Radikals nur eine von mehreren möglichen Reaktionen ist. (Siehe auch Abschnitt 6).



d) oxidative Kupplung von Methan in Gegenwart von Sauerstoff ⁴⁹⁾.

e) Oxidation von Alkanen mit Kobalt(III)-acetat ¹⁰⁹⁾.

2.2.3. Aktivierung durch Metalle

Die Aktivierung von Methan durch Metalle (M) erfolgt schematisch durch einen Einschub in die C-H-Bindung ¹¹⁰⁾.



Durch diese Insertion wird die C-H-Bindung gewissermaßen gebrochen und unter entsprechenden Bedingungen ist eine Weiterreaktion möglich.

Aktivierung durch Metallatome und Metallionen.

Metallinsertion läßt sich z.B. schon bei 10-15 K nachweisen, wenn man eine Matrix aus Aluminium und Methan (1:1000) generiert ¹¹¹⁾. Spektroskopische Untersuchungen deuten auf die Bildung einer Aluminiumwasserstoffbindung und eines Methylradikals hin. Andere untersuchte Metalle zeigten diese Reaktion nicht: Magnesium, Kalzium, Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Zinn, Blei, Gallium und Indium. Theoretische Berechnungen auf diesem Gebiet sind ebenfalls bekannt ¹¹²⁾. Im Gegensatz zu Eisenatomen reagiert dimeres Eisen in einer Tieftemperaturmatrix mit Methan unter Bildung von 19 bzw. 20 ¹¹³⁾.



19

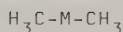


20

Führt man obiges Experiment mit Aluminium unter Bestrahlung durch (Mitteldruck Quecksilberlampe), dann läuft die Reaktion vollständiger ab und es sind Al-H und Al-CH₃-Adsorptionsbanden nachzuweisen. Unter diesen Bedingungen reagiert auch Gallium ¹¹¹⁾, sowie Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Gold und Zink, unreaktiv waren Kalzium, Titan, Chrom und Nickel ¹¹⁴⁾. Bestrahlte man Eisen, Kobalt und Kupfer zusätzlich für längere Zeit, so änderten sich die Adsorptionsmuster, was die Autoren als Bildung eines Teilchens 21 interpretierten.

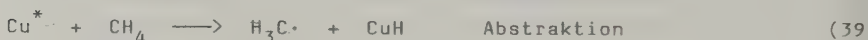


18



21

Ozin und Mitarbeiter beschreiben die Aktivierung von Methan, initiiert durch Bestrahlung einer Kupfer-Methan-Matrix (1:1000) bei 12 K ¹¹⁵⁾. Es entstanden dabei verschieden angeregte Kupferatome, die folgende Reaktionen eingehen können:



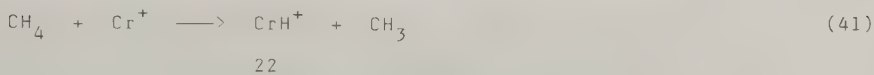
Methylradikale konnten ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Für die Bildung eines Teilchens 18 in (37) bzw. (38) sprechen alle Adsorptionsmessungen (M-H und M-CH₃-Banden). Die Autoren wiesen darauf hin, daß möglicherweise die Konzentration unterhalb der ESR-Meßgrenze lag, weil keine entsprechenden Signale zu sehen waren.

Untersuchungen mit Ethan, Propan und Cyclopropan wurden von Kafafi und Mitarbeitern durchgeführt ¹¹⁶⁾. Mit Eisen konnte in einer Argonmatrix C-H-Insertion (Ethan, Propan) und auch C-C-Insertion (Cyclopropan) beobachtet werden. Methan wurde nicht aktiviert. Skell und Mitarbeiter untersuchten C-H- und C-C-Insertion in Isobutan und Neopentan bei 77 K. Als aktiv erwiesen sich Zirkon und Titan ¹¹⁷⁾.

Weiterhin ist bekannt, daß Metallionen (Eisen, Kobalt, Nickel ¹¹⁸⁾ und Chrom ¹¹⁹⁾ und Metalldeuteridionen ¹²⁰⁾,

die durch Ionenbeschuß im Massenspektrometer entstehen, mit Alkanen reagieren können.

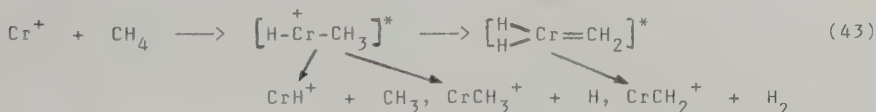
Chrom (+I) abstrahiert z.B. von Methan ein Wasserstoffatom und bildet als einziges Produkt 22, was spektrosko-



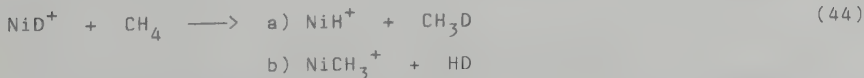
pisch nachzuweisen ist. Generiert man das Chromion durch Thermolyse von Chromhexacarbonyl, dann entstehen auch andere Spezies (42).



Zur Bildung wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Freiser und Mitarbeiter untersuchten die Reaktion von Eisen-, Kobalt- und Nickeldeuteridkationen mit Kohlenwasserstoffen im Massenspektrometer ¹²⁰). Bei der Reaktion mit Methan zeigte sich nur Nickel reaktiv. Es entstand deuterierter Wasserstoff bzw. deuteriertes Methan, (44).

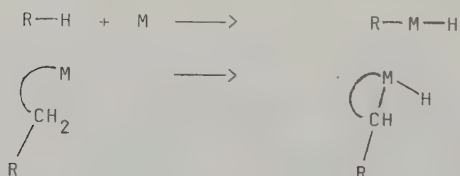


Diese Reaktion ist insofern bemerkenswert, weil die Bindungen für M^+-H und M^+-CH_3 mit Kobalt und Eisen stärker sein sollten, als mit Nickel ¹¹⁸). Eine Erklärung für die Aus-

nahmestellung des Nickels konnte noch nicht gegeben werden.

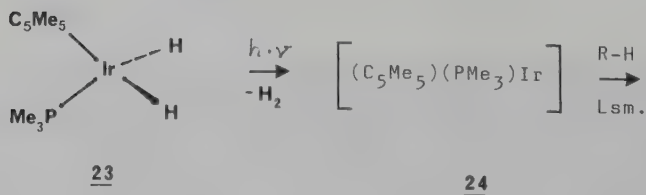
Katalyse an Metallkomplexen

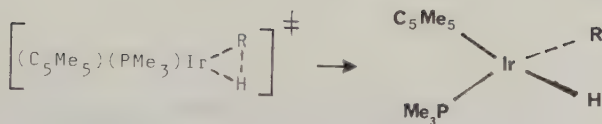
Die Aktivierung gesättigter Kohlenwasserstoffe ist schon seit mehreren Jahren ein Ziel der Katalyse. Die Addition von Alkenen und Alkinen an homogene Metallkomplexe (π -Komplexe) und die Insertion (Hydrierung, Isomerisierung) sind schon seit längerer Zeit bekannt ¹²¹). In den letzten Jahren konnten auch Alkane im Sinne einer oxidativen Addition bzw. Metallinsertion an ein Übergangsmetallzentrum (M) angelagert werden ¹²²).



Eine der Möglichkeiten zur Darstellung geeigneter Verbindungen ist die Bestrahlung eines Komplexes 23, wodurch eine koordinativ ungesättigte Verbindung 24 entsteht, die dann mit dem Alkan reagieren kann, (Schema 4).

Schema 4 · Pentamethylcyclopentadienyl= C_5Me_5



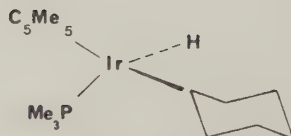


Daß hier kein Radikalmechanismus stattfindet, konnten Bergmann und Mitarbeiter zeigen, indem sie Neopentan in d_{12} -Cyclohexan einsetzten. Beide Substrate haben etwa die gleiche Reaktivität bezüglich Schema 4, aber gekreuzte Additionsprodukte wurden nur in sehr geringem Ausmaß gefunden ¹²³).

Sehr interessant ist die Aktivierung von Methan, dem ersten Glied der gesättigten Kohlenwasserstoffe, aufgrund seiner leichten Verfügbarkeit als Erdgas. Die C-H-Bindungsdissoziationsenergie ³⁹) im Methan beträgt ca. 104 kcal/Mol, es sollte also mindestens genauso reaktiv sein, wie Cyclopropan (C-H: 106 kcal/Mol), das z.B. mit Iridiumkomplex 23 glatt reagiert ¹²²).

Bergmann und Mitarbeiter konnten das bestätigen, (47). Für die NMR-Analyse wurde wegen der höheren Stabilität die Chloroverbindung 25 verwendet.

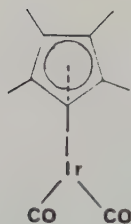
Verschiedene Iridiumkomplexe, z. B. 26 und 27 ¹²⁴), Rhodiumkomplexe, z. B. 28 ¹²⁵) (aromat. CH-Aktiv.), und Rheniumkomplexe, z. B. 29 ¹²⁶), sind ebenfalls aktiv, (siehe auch Abschnitt 2.1.2.). Im Fall des Thoriumkomplexes 30 konnte gezeigt werden (GC-MS), daß der Angriff von Deuteriomethan auch am Cyclopentadienylligand erfolgen kann. Die Reaktion von Methan am Metallzentrum ist in Gleichung (48) dargestellt ¹²⁷).



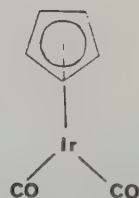
20 atm CH₄, Cyclooctan, 140-150 °C



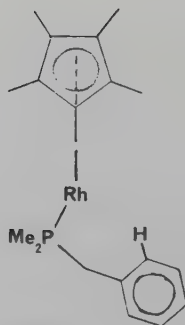
25



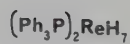
26



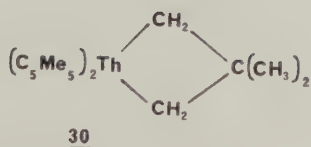
27



28



29



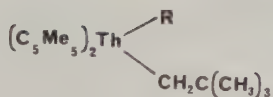
60 °C



Cyclohexan

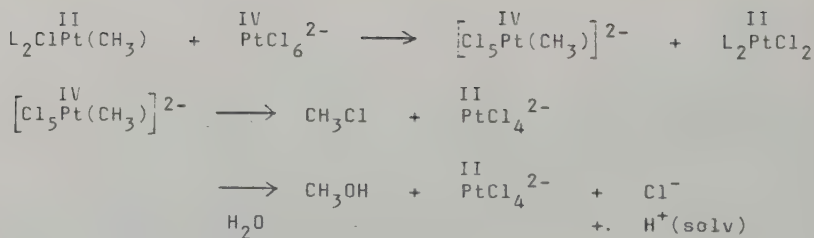
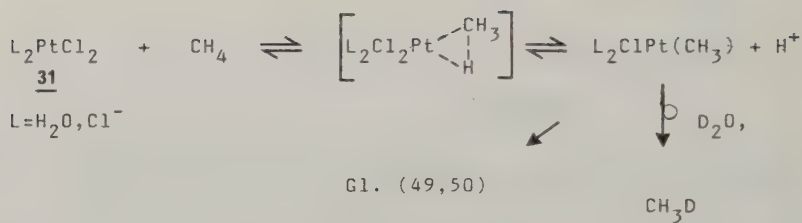
R-H (R=CH₃)

(48)



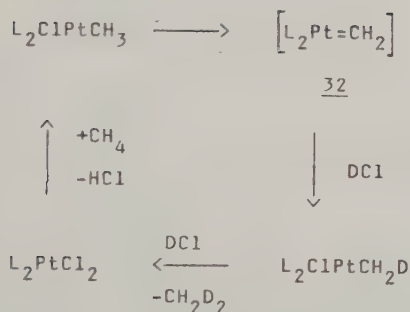
Über die C-H-Aktivierung von Alkanen und Wasserstoff/Deuterium-Austausch an Platin- und anderen Metallkomplexen wird von mehreren Autoren berichtet ⁵¹⁾. Im Fall des Platins ist die katalytisch aktive Spezies ein Platin(II)-dichlorokomplex 31, der in Lösung durch Wasser oder Chloridionen komplexiert sein kann. Die Reaktion mit Methan erfolgt nicht oxidativ, sondern durch Substitution (Ergebnis von kinetischen Messungen ⁵¹⁾). Anschließende Aufarbeitung mit einem deuteriumhaltigen Lösungsmittel ergibt deuteriertes Methan, (Schema 5), Methylchlorid und Methanol können nach Gleichung (49) und (50) entstehen.

Schema 5

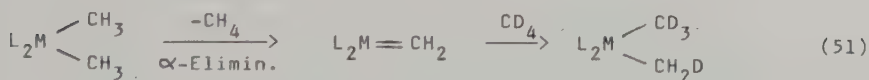


Als Erklärung für den mehrfachen H/D-Austausch wird in der Literatur eine carbenoide Spezies 32 formuliert, Schema 6, ⁹²).

Schema 6.

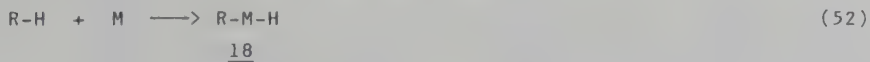


Bei Ziegler-Katalysatoren wird für den Wasserstoff/Deuterium-Austausch an Methylsubstituenten ebenfalls eine carbenartige Zwischenstufe postuliert ⁹²⁾.

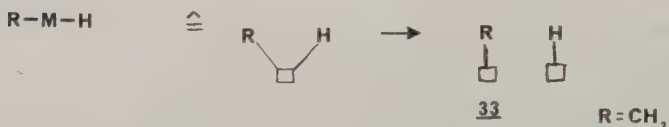


Aktivierung an Metalloberflächen

Die C-H-Aktivierung von Methan an Metallfilmen, Metallkristalliten und Metall-Trägerkatalysatoren erfolgt im ersten Schritt analog Gleichung (52).



Durch Trennung der beiden Fragmente CH_3 - und H- auf der Metalloberfläche entsteht eine σ -gebundene, sogenannte α -Spezies 33 und ein ebenso adsorbiertes Wasserstoffatom ^{128).}



An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Adsorption auf Oberflächen, die Desorption und alle dazwischen liegenden Schritte Gleichgewichtsreaktionen sind, die vom Druck, der Temperatur und dem System Metall/Substrat abhängig sind. Reaktionen an Einkristallen und dünnen Filmen werden häufig im Ultrahochvakuum (UHV) untersucht. Man kann so im Idealfall monomolekulare Adsorptionsschichten erzeugen und mit verschiedenen physikalischen Methoden (z.B. LEED, AES, IRS, TDS u.a., siehe Seite 53) den Bindungszustand und den Ort der Adsorption bezüglich des Metallgitters bzw. den Flächen eines Einkristalls (Ecken, Kanten usw.) bestimmen ^{129, 130}). Geht man von solchen Modellsystemen zu realen Katalysatoren, dann ändern sich die Verhältnisse grundlegend. Hohe Drücke und Temperaturen haben andere Belegungsdichten der Oberflächen, Fragmentierung und weitere Reaktionen zur Folge, sodaß diese Systeme nicht mehr so einfach wie im UHV "in situ" zu analysieren sind. In Tabelle 7 ist eine einfache generelle Abhängigkeit der Adsorption von Kohlenwasserstoffen von der Temperatur gezeigt. Auf das Problem der Desaktivierung durch irreversible Kohlenstoffablagerungen wird an späterer Stelle eingegangen.

Tabelle 6. Methoden zur Untersuchung von Oberflächen 131,132)

Methode	Name	Physikalisches Prinzip	Information
Surface extended x-ray adsorption fine structure analysis	SEXAFS	Interferenz von emittierten Elektronen, initiiert durch Röntgenbestrahlung	Atomare Oberflächenstruktur von Oberfläche und Adsorbat
Photoelectron diffraction	PHD	Photoemission	Oberflächenstruktur
X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy	XPS UPS (ESCA)	Elektronenemission von Atomen	Elektronische Struktur und Oxidationszustand von Oberflächenatomen und Adsorbat
Infrared spectroscopy	IRS	Schwingungsanregung von Oberflächenatomen durch IR Bestr.	Struktur und Bindung von Adsorbat
Photon stimulated desorption	RAMAN PSD	Unelastische Lichtstreuung	Struktur und Bindung von Adsorbat
Ion scattering spectroscopy	ISS	Elastische Reflexion von inerten Gasionen	Atomare Struktur und Zusammensetzung von festen Oberflächen
Secondary ion mass spectroscopy	SIMS	Ionenstrahl induzierte Freisetzung von Oberflächenatomen als positive oder negative Ionen	Zusammensetzung der Oberfläche

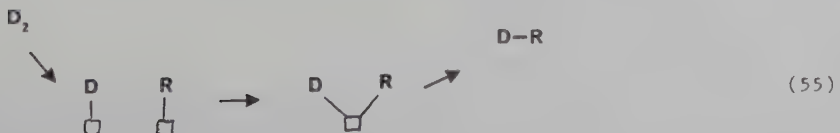
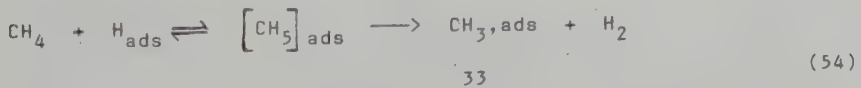
Fortsetzung Tabelle 6.

Helium, neutron and positron diffraction		Elastische und inelastische Streuung von Atomen, Neutronen und Positronen	
Low energy electron diffraction	LEED	Elastische Rückstreuung von energiearmen Elektronen	Atomare Oberflächenstruktur von Oberfläche und Adsorbat
High resolution electron energy loss spectroscopy	HREELS	Schwingungsanregung von Oberflächenatomen durch unelastische Reflexion von energiearmen Elektr.	Struktur und Bindung von Atomen und Adsorbat
Electron stimulated desorption in angular distributions	ESDIAD	Elektroneninduzierte Desorption	Adsorbat
Electron appearance - potential fine structure	EAPFS	Anregung innerer Schalen	Atomare Oberflächenstruktur
Auger electron spectroscopy	AES	Elektronenemission von Oberflächenatomen, angeregt durch Elektronenbeschuß, Ionenbeschuß oder Röntgenbestrahlung	
Thermal desorption spectroscopy	TDS	Thermisch induzierte Desorption von Adsorbaten	Adsorptionsenergien und Zusammensetzung des Adsorbats

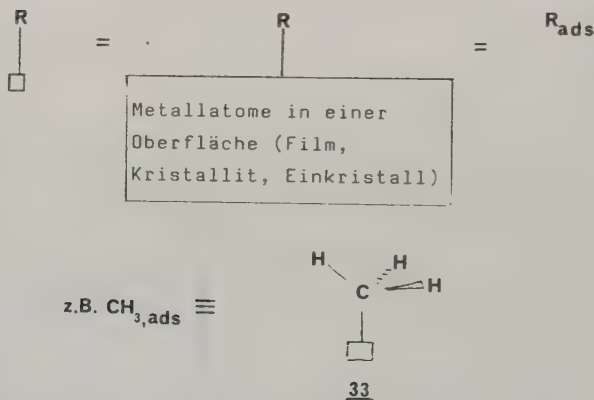
Tabelle 7. Abhängigkeit der Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf Metalloberflächen von der Temperatur ²²⁾.

-
- 1) Temperaturen < 25 °C: Reversible Adsorption von Kohlenwasserstoffen. Durch hohen Wasserstoffpartialdruck wird eine saubere Oberfläche gewährleistet.
 - 2) Temperaturen 50-425 °C: Irreversible Adsorption mit Bindungsbruch und Gerüstumlagerungen. Bei hohen Wasserstoffpartialdrücken ist Katalyse durch aktive C_xH_y-Fragmente möglich.
 - 3) Temperaturen > 425 °C: Vollständige Hydrogenolyse und irreversible Bildung von Kohlenstoffablagerungen
—> Desaktivierung.
-

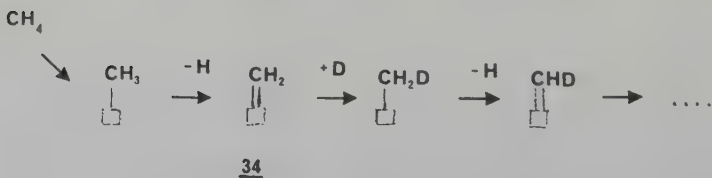
Eine weitere prinzipielle Möglichkeit zur Bildung von 33 soll nur kurz erwähnt werden, weil sie nur für kinetische Betrachtungen eine Rolle spielen könnte ¹³³⁾. Praktisch gesehen hat die Reaktion mit adsorbiertem Wasserstoff (Gleichung 54) gegenüber der Reaktion in Gleichung 53 keine Bedeutung und findet bei den nachfolgenden Betrachtungen auch keine Anwendung.

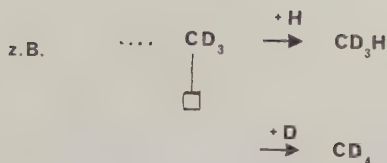


Schema 7. Symbolik zur Darstellung adsorbierter Spezies.



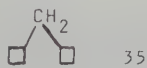
Die Mehrfachdeuterierung, wie sie z.B. an Rhodium und Nickel (d_3 -, d_4 -Methan) stattfindet, kann durch Wiederholung des Einstufenmechanismus (Gleichung 53 und 55), oder über ein α, α -gebundenes Teilchen 34 formuliert werden ¹²⁸⁾, (56). Anhand von kinetischen Messungen kann man die beiden Mechanismen unterscheiden ¹³⁴⁾.





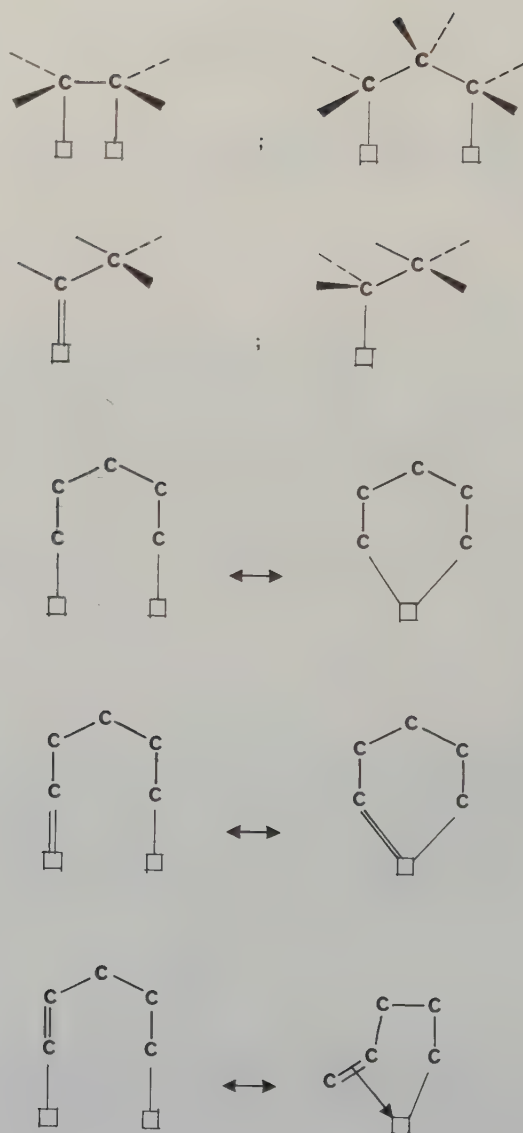
In dieser Darstellung ist nicht definiert, ob die zwei Bindungen in 34 an einem oder mehreren Metallatomen lokalisiert sind. Im Fall einer Bindung mit nur einem Atom hätten wir es mit einer carbenoiden Spezies zu tun, die aus der homogenen Katalyse und auch bei heterogenen Systemen ¹³⁵⁾ bekannt ist. Weiterhin existieren Versuche mit höheren Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Metallen, die die Bildung von α, α -Komplexen bestätigen ¹³⁶⁾.

Pettit und Mitarbeiter formulieren eine überbrückende CH_2 -Gruppe, die in den Fischer-Tropsch-Prozessen durch Hydrierung von Kohlenmonoxid entsteht und beim Aufbau von Folgeprodukten die Elementareinheit sein sollte. Vergleiche mit dem System Diazomethan/Wasserstoff als Carbenquelle auf Metallen lassen auf einen ähnlichen Mechanismus schließen ¹³⁷⁾. Ebenso sind Beispiele für Methylenbrückenliganden an Modellkomplexen bekannt ¹³⁸⁾. Ob die CH_2 -Einheit α, α -gebunden ist, 34, oder α, β -gebunden, 35, wird im Einzelfall vom Metall, der Generierungsart, sowie vom Druck und der Temperatur des Systems abhängen.



Geht man vom Methan zu Ethan und höheren Alkanen, so lassen sich verschiedene einfach und mehrfach gebundene Spezies formulieren (Beispiele siehe Schema 8).

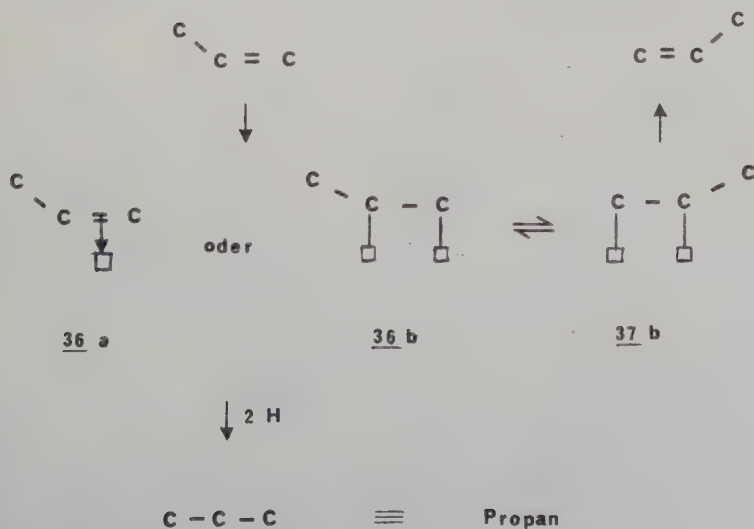
Schema 8



Die Strukturen sind nicht als absolut anzusehen, sie dienen vielmehr der mechanistischen Erklärung von Reaktionen. Diese wurden bzw. werden im speziellen Fall so weit wie möglich durch experimentelle Ergebnisse unterstützt, in Abhängigkeit vom jeweiligen Stand der apparativen und analytischen Möglichkeiten.

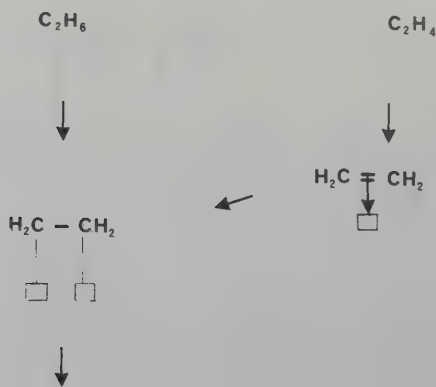
Bei der Hydrierung/Dehydrierung ist die Darstellung der ungesättigten Verbindungen als π -Komplex oder α, β -gebunden möglich (Schema 9), wobei der Schritt von 36b zu 37b einer Wanderung der Doppelbindung entsprechen würde. In welcher Form die Kohlenwasserstoffeinheiten an den Metall- bzw. Metall/Träger-Systemen vorliegen, kann man durch Isotopenmarkierungen und durch Untersuchungen an Einkristallen mit verschiedenen physikalischen Methoden feststellen ¹²⁹⁾.

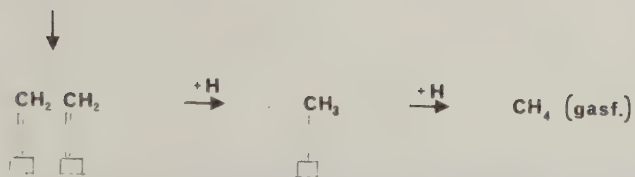
Schema 9. $C-C=C \equiv$ Propen



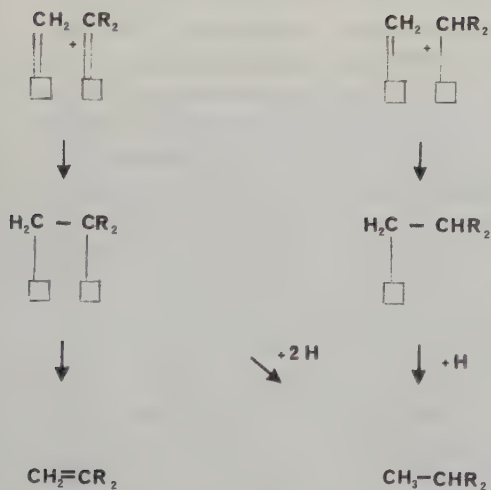
Bei den sogenannten "Reforming"-Reaktionen - Hydrogenolyse, Isomerisierung, Zyklisierung (Dehydrozyklisierung) - ist zusätzlich zur C-H-Aktivierung eine C-C-Aktivierung notwendig. Obwohl die C-C-Bindungen in manchen Kohlenwasserstoffen schwächer als die C-H-Bindungen sind, erfolgt C-C-Hydrogenolyse bei Temperaturen, die im Durchschnitt mindestens 100 °C höher liegen, als beim C-H-Austausch. Das heißt, die relative Reaktionsträgheit gegenüber C-H-Bindungen ist nicht thermodynamisch bedingt, sondern es muß erst eine C-H-Aktivierung stattfinden, ehe die C-C-Bindung in die Nähe des Metallzentrums kommt, wo dann die homolytische Spaltung erfolgen kann. Hydrierung der getrennten Spezies in Gegenwart von Wasserstoff und Desorption liefert dann Hydrogenolyseprodukte (Schema 10). Bei Olefinen erfolgt die Adsorption über die π -Bindung. Die Bildung von Metatheseprodukten ist durch Rekombination mit anderen adsorbierten Fragmenten möglich (Schema 11).

Schema 10.



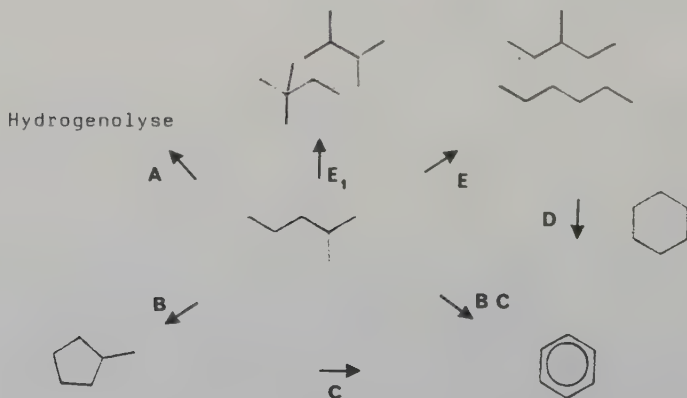


Schema 11.



Am Beispiel des 2-Methylpentans sollen die prinzipiell möglichen Reaktionen und Mechanismen erläutert werden, die auf einer Metalloberfläche in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren ablaufen können, (Schema 12). So ergibt Reaktion (A) z.B. an einem Iridium-Gold-Film bei 420 °C bevorzugt Hydrogenolyseprodukte ¹³⁹⁾; Benzol entsteht durch 1,5-Zyklisierung (B) und Dehydroisomerisierung (C) an Platin/Aluminiumoxid bei 300 °C ¹⁴⁰⁾, 1,6-Zyklisierung von n-Hexan und Dehydrierung (D) an Palladium/Aluminiumoxid bei 350 °C ¹⁴¹⁾ und durch Dehydroisomerisierung (C) von Methylcyclopentan an Nickel-Kupfer-Pulver bei 280 °C ¹⁴²⁾. Die Isomerisierungsreaktion (E₁) läuft nur in ganz geringen Ausbeuten z.B. an polykristallinen Platinfilmen ab ¹⁴³⁾, die Hauptprodukte sind n-Hexan und 3-Methylpentan (E), z.B. an Platin/Aluminiumoxid bei 254 °C ¹⁴⁴⁾.

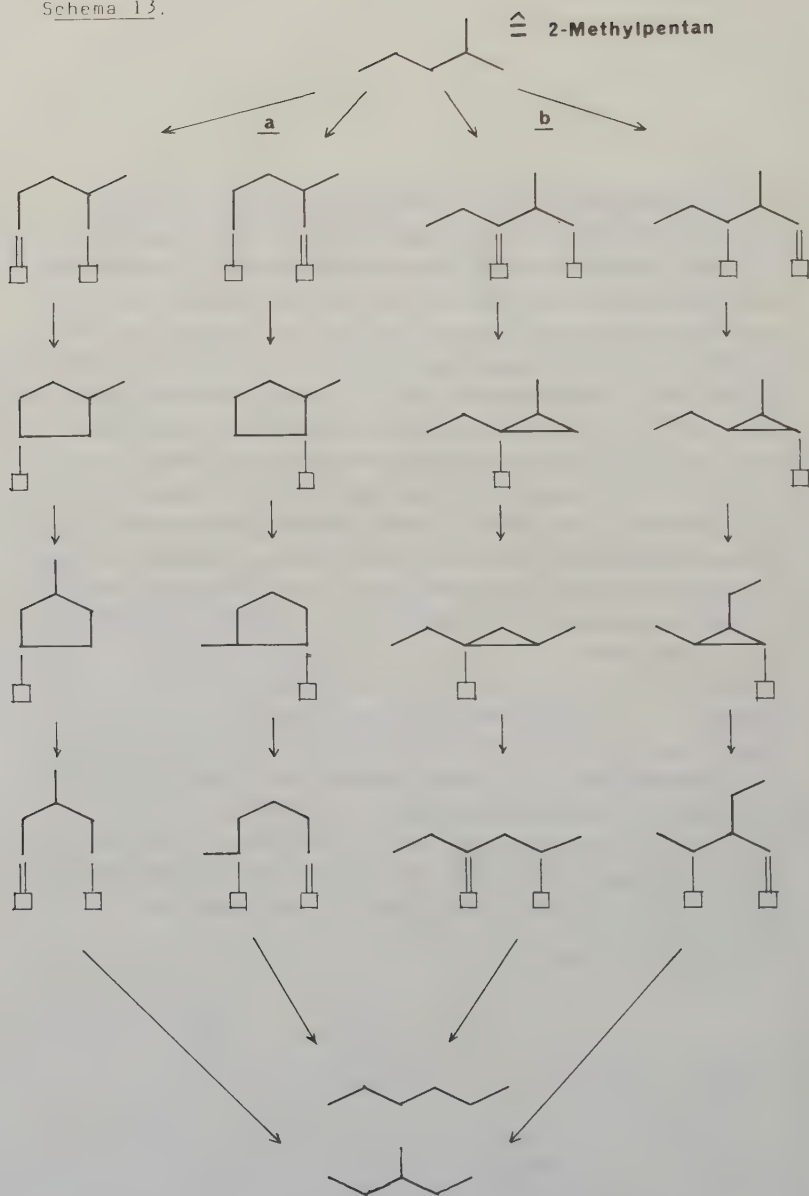
Schema 12.



Die Abhängigkeit der jeweiligen Reaktion vom verwendeten Katalysator und der Temperatur ist offensichtlich, die Abhängigkeit von der Metallteilchengröße (Dispersion) soll am Beispiel der Isomerisierung zu n-Hexan und 3-Methylpentan gezeigt werden. Bei der Darstellung in Schema 13 wird davon ausgegangen, daß die primär adsorbierte Spezies durch Abstraktion von 3 H-Atomen entstanden ist. Der Zweig a führt über eine 1,5-Zyklisierung, anschließende Rotation um die Adsorptionsbindung und Ringöffnung zu den Produkten ("zyklischer" Mechanismus); Zweig b läuft über eine 1,3-Zyklisierung ("bond-shift"-Mechanismus). Setzt man bei dieser Reaktion 13-C markiertes Ausgangsmaterial auf verschieden dispergierten Platin/Aluminium-Katalysatoren ein, so erhält man folgendes Ergebnis: ²²⁾.

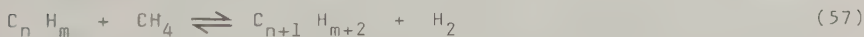
An relativ großen und mittleren Teilchen wird der "bond-Shift"-Mechanismus bevorzugt (geringe Dispersion, flache Oberflächen, Teilchengröße bis ca. 200 Å), an kleinen Teilchen der "zyklische" Mechanismus (hohe Dispersion, hoch indizierte Kristallflächen mit Stufen, Ecken und "kinks", Teilchengröße ca. 12 Å). Diese sogenannte "strukturspezifische" Abhängigkeit wird sehr häufig gefunden und ist besonders an Modellkatalysatoren gut untersucht worden.

Schema 13.



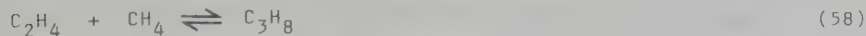
2.3. THEMASTELLUNG UND THERMODYNAMISCHE ASPEKTE.

In der vorliegenden Arbeit wurde die präparative Nutzung der Reaktion von Methan mit Kohlenwasserstoffen an einem heterogenen Katalysator in der Gasphase untersucht. Es sollte geprüft werden, ob der gezielte Einbau zur Darstellung von höheren Homologen nach der allgemeinen Gleichung (57) möglich ist.



Auf diesem Gebiet der sogenannten C_1 -Chemie wird in neuerer Zeit sehr intensiv geforscht, wobei als C_1 -Bausteine außer Methan auch Kohlenmonoxid (Fischer-Tropsch), Kohlendioxid, Methanol, Zyanwasserstoff, Carbene, Formaldehyd und Ameisensäure in Frage kommen. Methan hat den Vorteil, daß es als natürlicher Rohstoff in Form von Erdgas vorkommt; Kohlenoxide z.B. müssen erst aus Kohle generiert werden, bevor sie in chemischen Prozessen eingesetzt werden können.

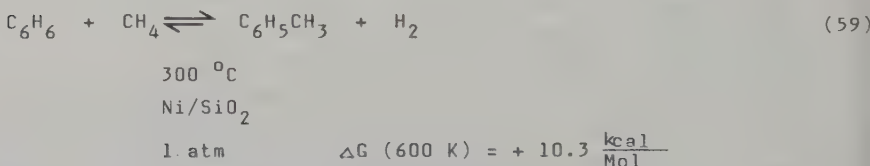
Für die Wahl eines geeigneten Katalysatormetalls ist eine genauere Betrachtung der allgemeinen Gleichung (57) notwendig. Für ein gesättigtes Alkan stellt (57) in der obigen Form ein Hydrogenolysegleichgewicht dar. Geht man von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff aus, dann hat man es mit einer Reaktion analog der Hydrierung zu tun, z.B. (58).



Bei diesen Reaktionstypen ist eine C-H- bzw. C-C-

Aktivierung notwendig. Da es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt, sollten Metalle, die z.B. zur Hydrogenolyse fähig sind, unter geeigneten Bedingungen auch die umgekehrte Reaktion katalysieren. Dabei soll die Aktivierung am terminalen Ende eines Moleküls stattfinden. Bei den aktiven Metallen der VII. und VIII. Nebengruppe trifft dies vor allem für Nickel zu; Palladium, Rhodium und Platin-Zinn-Legierungen reagieren ähnlich ²²⁾. Im Gegensatz dazu findet bei den 4d und 5d Metallen besonders an Platin und Iridium eine statistische Hydrogenolyse statt. Bezüglich der Hydriereigenschaften sind die Unterschiede in der Selektivität und Aktivität nicht so gravierend.

Aufgrund dieser Kriterien wurde Nickel als Katalysatormetall ausgewählt, mit dem wir in früheren Arbeiten gute Erfahrungen bei der selektiven Dealkylierung von 1-Methyladamantan machen konnten ²⁰⁾. Außerdem war es uns in ersten Versuchen gelungen, Benzol in Methanatmosphäre an einem Nickelkontakt zu Toluol umzusetzen (Ausbeute 7 %).



Die Reaktion ist deshalb bemerkenswert, weil die freie Energie für die Hinreaktion positiv ist. In der Industrie wird z.B. die Rückreaktion zur Darstellung von Benzol genutzt ²⁶⁾.

Weitere Substrate für die Umsetzung mit Methan können ebenfalls anhand von freien Gibbs-Reaktionsenergien selektiert werden. Dabei zeigt sich, daß die Bilanzen für Reaktionen von Methan mit sich selbst oder mit gesättigten Kohlenwasserstoffen ungünstig sind (Beispiele siehe Tabelle 8, Reaktionen 1-3; außerdem Abbildung 1.). Ungesättigte Verbindungen (wenn nötig bei erniedrigten Temperaturen) und funktionalisierte Kohlenwasserstoffe sind eher geeignet (Reaktionen 4-6, 10, 14-18). Berücksichtigt man mögliche Aromatisierung und den Verbrauch des entstehenden Wasserstoffes für Hydrierungen, so wirkt sich das ebenfalls positiv aus (Reaktionen 7-13).

A priori ist anhand der Thermodynamik aber nicht gesichert, daß die gewünschten Reaktionen tatsächlich ablaufen. Als Konkurrenzreaktionen können Hydrogenolyse, Hydrierung-Dehydrierung, Isomerisierung und Kohlenstoffablagerung auf dem Katalysator stattfinden (Beispiele für Ethen u.a., Reakt. 19-25). Diese Reaktionen sind außer vom Metall im wesentlichen noch von dem verwendeten Trägermaterial, der Metalldispersion, der Temperatur, dem Druck und der Kontaktzeit abhängig. Es handelt sich also um ein komplexes System, bei dem alle Variablen für eine Reaktion optimiert sein müßten, um bestmögliche Ergebnisse zu erzielen (Katalysatoroptimierung).

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Substanzklassen untersucht:

n - Olefine (C₅ - C₇)
cyclo - Olefine (C₅ - C₇)
cyclo - Alkane (C₅ - C₇)
Aromaten, halogenierte Aromaten
cyclische Alkohole (C₅ - C₇)

Außerdem wurden verschiedene Trägersysteme getestet. Zusätzlich zur Aktivierung mit heterogenen Katalysatoren sollte die Möglichkeit einer Aktivierung unter Plasmabedingungen untersucht und eine geeignete Apparatur entworfen werden.

Tabelle 8. Freie Gibbs-Energien für ausgewählte Reaktionen
in der Gasphase. ³⁹⁾

Reaktion	ΔG	
	T = 600	298 K
1 2 CH_4	$= \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	8.4 16.4
2 2 CH_4	$= \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{ H}_2$	28.4 74.3
3 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	$= \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2$	15.0 14.4
4 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	$= \text{C}_3\text{H}_8$	0.0 - 9.7
5 $\text{CH}_4 + n\text{C}_5\text{H}_{10}$	$= n\text{C}_6\text{H}_{14}$	3.5 - 6.8
6 $\text{CH}_4 + n\text{C}_6\text{H}_{12}$	$= n\text{C}_7\text{H}_{16}$	3.4 - 6.8
7 $\text{CH}_4 + n\text{C}_5\text{H}_{10}$	$= \text{C}_6\text{H}_6 + 4 \text{ H}_2$	4.1 24.2
8 $\text{CH}_4 + n\text{C}_6\text{H}_{12}$	$= \text{C}_7\text{H}_8 + 4 \text{ H}_2$	- 0.7 20.4
9 $\text{CH}_4 + n\text{C}_7\text{H}_{14}$	$= o\text{-C}_8\text{H}_{10} + 4 \text{ H}_2$	- 2.2 18.4
10 $\text{CH}_4 +$ 	$=$ 	3.9 - 5.8
11 $\text{CH}_4 +$ 	$=$ 	6.0 - 6.7
12 $\text{CH}_4 +$ 	$=$  + 3 H_2	1.8 16.6
13 $\text{CH}_4 + 4$ 	$=$  + 3	-21.0 -35.1
14 $\text{CH}_4 +$ 	$=$  + $\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2$	-14.5
15 $\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$	$= \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-11.1
16 $\text{CH}_4 +$ 	$=$  + HCl	- 5.6
17 $\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{Cl}$	$= \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HCl}$	- 3.3
18 $\text{CH}_4 +$ 	$=$  + $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2$	-11.7
19 $\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ H}_2$	$= 2 \text{ CH}_4$	-31.9 -40.6
20 $\text{C}_3\text{H}_8 + 2 \text{ H}_2$	$= 3 \text{ CH}_4$	-32.0 -30.8
21 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$= \text{C}_2\text{H}_6$	-14.9 -24.1
22 CH_4	$= \text{C} + 2 \text{ H}_2$	5.5 12.1
23 C_2H_4	$= 2 \text{ C} + 2 \text{ H}_2$	-20.9 -16.3
24 C_2H_6	$= 2 \text{ C} + 3 \text{ H}_2$	- 5.9 7.9
25 C_3H_8	$= 3 \text{ C} + 4 \text{ H}_2$	-15.5 5.6
26  + CH_4	$=$  + 3 H_2	- 1.0 15.8
27  + CH_4	$=$  + 4 H_2	6.0 33.7
28  + CH_4	$=$  + H_2	10.2 10.3

ALLGEMEINER TEIL

3. Katalysatorentwicklung als Grundlagenforschung

Bei der Neuentwicklung eines heterogenen Katalysators für Arbeiten in der Gasphase sind folgende Gesichtspunkte zu beachten:

- a) Man muß einen Katalysator wählen, der bezüglich der zu untersuchenden Substanzklasse die größte Wahrscheinlichkeit hat, im gewünschten Sinn aktiv zu sein.
- b) Man muß für jedes einzelne Substrat anschließend die äußeren Reaktionsbedingungen optimal gestalten.

In unserem Fall sollte ein Metall-Träger-Katalysator eingesetzt werden, wodurch sich vier Variable ergeben:

- Katalysatormetall
- Trägermaterial
- Metallkonzentration
- Metalldispersion

Die äußeren Bedingungen werden bestimmt durch

- die Reaktionstemperatur
- den Druck
- den Gasfluß und
- die Reaktordimensionierung (Kontaktzeit).

Außerdem sollte der Katalysator

- kostengünstig herstellbar,
- regenerierbar und
- reproduzierbar sein.

Aufgrund von schon diskutierten Kriterien (Abschnitt 2.3.) sollte Nickel als Katalysatormetall eingesetzt werden. Eigene Versuche mit Eisen und Kobalt unter vergleichbaren Bedingungen zeigten die geringe Aktivität dieser Elemente (Tabelle 9, Seite 73). Das gleiche gilt für Molybdän auf Siliziumdioxid.

Die unterschiedlichen Eigenschaften von verschiedenen Trägermaterialien sowie der Einfluß der Metallkonzentration und anderer Parameter werden in Abschnitt 3.1. untersucht. Die Metалldispersion ist indirekt von der Metallkonzentration abhängig und wurde bis auf ein Beispiel nicht näher untersucht.

Um die relativen Aktivitäten der einzelnen Systeme abschätzen zu können, wurden sie an einer Modellreaktion getestet, (60).



Bei einer Testreaktion, die stellvertretend für mehrere Substrate sein muß, sollten entsprechende Reaktionstypen verifizierbar sein, was beim Cyclopenten zutrifft: Die Addition an die Doppelbindung würde Methylcyclopentan ergeben, anschließende Isomerisierung führt zum Cyclohexan bzw. Benzol (temperaturabhängig). Als Folgeprodukt ist Toluol zu erwarten, Hydrierung des Ausgangsmaterials durch entstehenden Wasserstoff liefert Cyclopentan. Die Bildung von Benzol könnte auch über Ringöffnung, Kettenverlängerung durch aktivierte " CH_4 -Einheiten" und anschließende Aromatisierung verlaufen. Eine unerwünschte Nebenreaktion wären Spaltprodukte durch Hydrogenolyse. Alle Produkte sind gut analysierbar (z.B. NMR-Spektros-

kopie, Gaschromatographie, sowie kombinierte GC-MS-Spektroskopie).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Aktivität eines Katalysators, der an einer einzigen Testreaktion optimiert wurde, bei Verwendung anderer, ähnlicher Substrate, nicht die gleiche sein muß. Für die kommerzielle Anwendung ist in jedem Fall eine erneute Optimierung aller Parameter erforderlich, um bezüglich des gewünschten Produkts bestmögliche Ausbeuten zu bekommen.

Es bleibt noch zu bemerken, daß die Umsetzung in der Gasphase auf Substrate beschränkt bleibt, die bei den verwendeten Reaktionstemperaturen unzersetzt in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können. Falls nötig ist auch eine Modifizierung der Apparatur zum Arbeiten unter vermindertem Druck möglich.

3.1. UNTERSUCHUNGEN AN VERSCHIEDENEN TRÄGER-MATERIALIEN

3.1.1. System Siliziumdioxid - Nickel

3.1.1.1. Versuche im normalen Flußreaktor

Für die Herstellung des Katalysators wurde Siliziumdioxid mit einer Oberfläche von $120 \text{ m}^2/\text{g}$ verwendet. Die Imprägnierung mit wässriger Nickelnitratlösung erfolgte nach einem Literaturverfahren¹⁴⁵⁾ ("incipient wetness technique"), das sich gegenüber anderen Methoden als vorteilhaft erwiesen hatte¹⁴⁶⁾. Die folgenden Versuche zur Abhängigkeit der Testreaktion von der Metallkonzentration, der Temperatur und der Zonenlänge wurden in einem Flußreaktor bei einer Atmosphäre durchgeführt. (Appara-

tive Einzelheiten siehe experimenteller Teil).

Die Hauptprodukte der Testreaktion 1, (60), am System Nickel-Siliziumdioxid sind Benzol, Toluol und Cyclopentan. Im NMR konnten keine anderen Produkte nachgewiesen werden.

Die Abhängigkeit der Selektivität von der Metallkonzentration bei 250 °C zeigt ein eindeutiges Maximum bei Nickelgehalten von 10,7 % (Abbildung 3,4), wobei der Anteil an hydriertem Ausgangsmaterial am größten ist, gefolgt von Benzol und Toluol.

Ein qualitativ gleiches Bild ergibt sich, wenn man die Katalysatorzone von 1 cm auf 6 cm verlängert (Höchstwert für die verwendeten Öfen). Die Selektivitäten erhöhen sich um ca. 30 %, die Maxima liegen ebenfalls bei 10.7 % Nickelgehalt.

Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 300 °C, dann ändert sich die Produktverteilung zugunsten der Aromaten. Bei einer Zonenlänge von 1 cm liegen die Selektivitätsmaxima bei 13.9 % Nickelgehalt, (Abbildung 3) bei 6 cm Zonenlänge bei 10.7 % (Abbildung 4). Der Benzolanteil ist hier mit 30 % am größten, gefolgt von Cyclopentan und Toluol. Da die Umsetzung unvollständig ist, sind die realen Ausbeuten maßgebend, die die 10 %-Grenze nicht übersteigen (Abbildung 5, Zonenlänge 6 cm).

Im Fall einer präparativen Anwendung der Testreaktionen zur Darstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus dem Ausgangsmaterial gibt es zwei Möglichkeiten, wobei Größenordnungen zur wirtschaftlichen Nutzung allerdings nicht erreicht werden:

a) Ist man nur am Benzol interessiert, dann sollte man bei 300 °C, einer Zonenlänge von 6 cm und einem Metallgehalt von 10.7 % Nickel arbeiten. Hier ist das Verhältnis der Komponenten am günstigsten - Benzol: Toluol:Cyclopentan gleich 2.8:1:1.6.

Tabelle 9. Umsetzung von Cyclopenten mit Methan
bei 1 atm, % Anteile im Kondensat.

Metall	Temp. °C	Produktanteil		
		Benzol	Cyclopentan	Ausgangsmaterial
7.4 % Ni/SiO ₂	300 °C	2.0	1.3	96.6
7.4 % Fe/SiO ₂	290 °C	-	-	100
7.4 % Co/SiO ₂	290 °C	-	-	100

Überschrift zu Abbildung 4, Seite 75:

Abbildung 4. Testreaktion 1, (60). Produktselektivität
bezüglich Cyclopenten in Abhängigkeit der
Metallkonzentration und der Temperatur, Metall-
konzentrationen 1, 2 und 3 wie in Abb. 3, Fluß
1.6 l/h CH₄, Temperatur 250 °C (—), 300 °C
(- - -), Zonenlänge 6 cm.

Abbildung 3. Testreaktion 1, (60). Produktselektivität bezüglich Cyclopenten in Abhängigkeit der Metallkonzentration und der Temperatur, Metallkonzentration 1: 7.4 % Ni/SiO₂, 2: 10.7 %, 3: 13.9 %, Fluß 1.6 l/h CH₄, Temperatur 250 °C (—), 300 °C (---), Zonenlänge 1 cm.

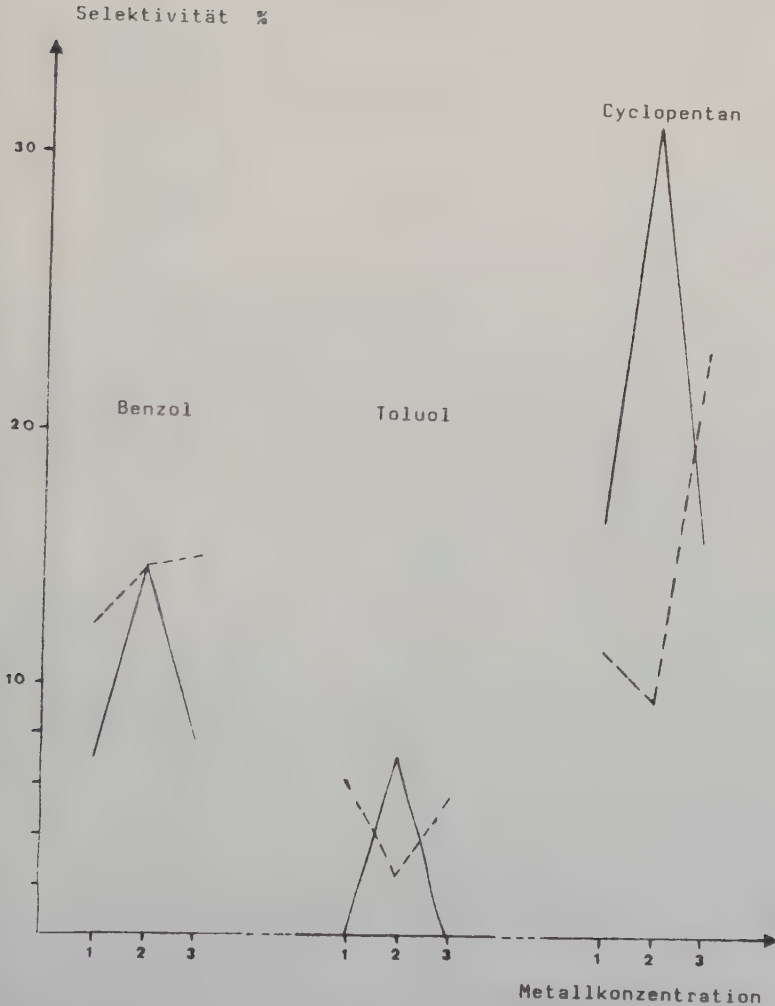


Abbildung 4

Überschrift siehe
Seite 73.

— 250 °C
- - - 300 °C

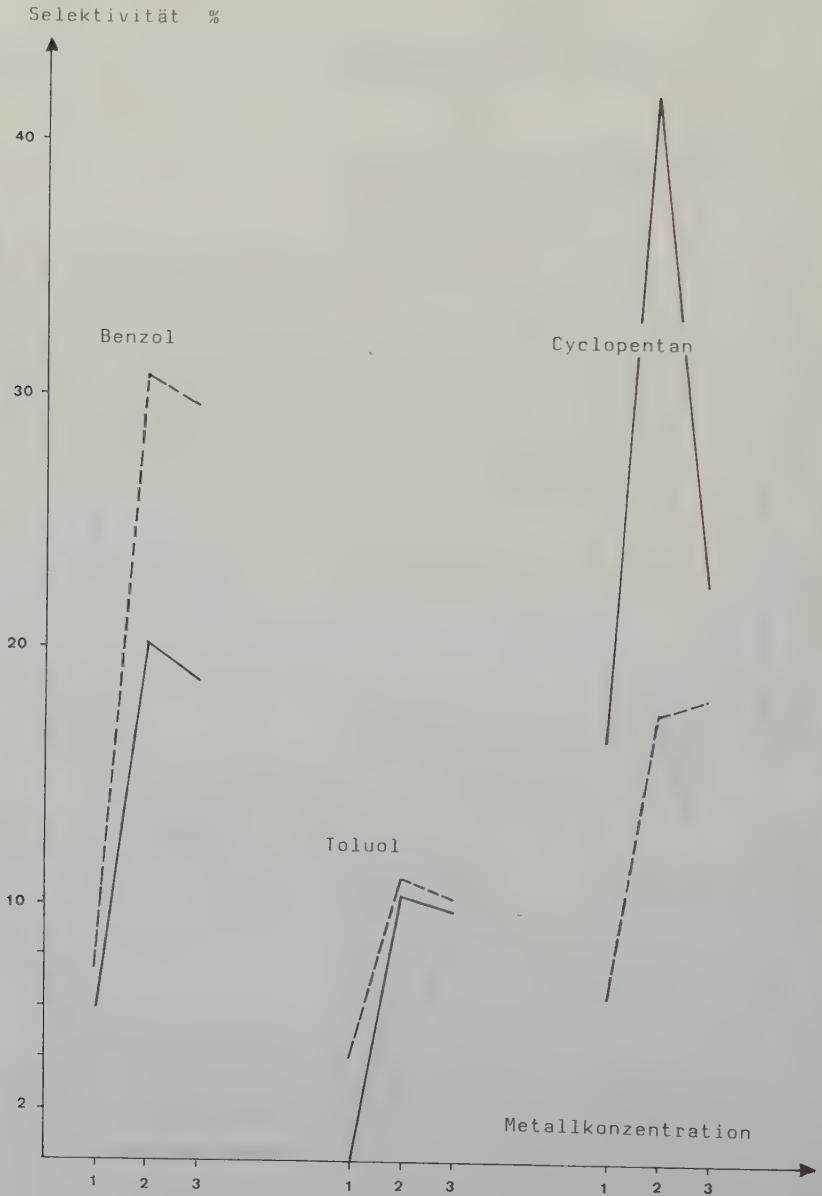
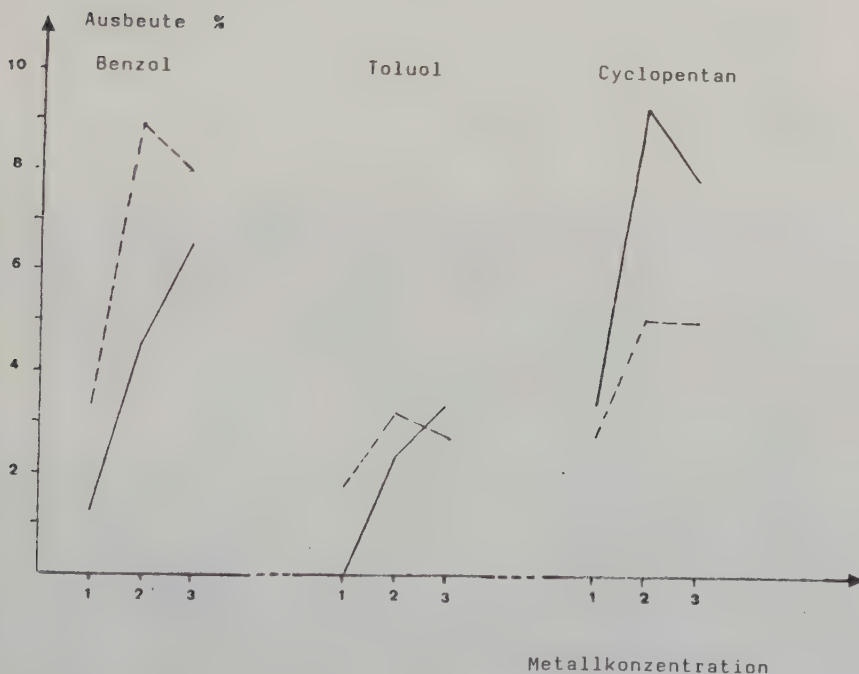


Abbildung 5. Testreaktion 1. Ausbeuten ^{a)} bezüglich Cyclopenten in Abhängigkeit der Metallkonzentration und der Temperatur, Metallkonzentrationen wie in Abb. 3, Temperatur 250 °C (—), 300 °C (- - -), Fluß 1.6 l/h, Zonenlänge 6 cm.



a) Geringe Wasseranteile im Kondensat wurden bei der Auswertung berücksichtigt, aber in den Tabellen und Abbildungen aus Übersichtsgründen nicht mit aufgeführt. Dies gilt für alle Auswertungen.

b) Ist man an beiden Aromaten interessiert, könnte man auch die höhere Nickelkonzentration wählen (Verhältnis 1.9:1:1.8). Allerdings ist hier der Gesamtumsatz geringfügig kleiner (26.9 gegenüber 28.9 %).

Aus Tabelle 10 ist weiterhin ersichtlich, daß der Umsatz innerhalb der untersuchten Bereiche a) durch Erhöhen der Temperatur, b) durch Erhöhen des Katalysatorvolumens und c) durch Erhöhen der Metallkonzentration durch ein Maximum bei 35 % (250 °C) läuft. Trotz der geringeren Umsätze sind die Gesamtausbeuten an Aromaten im 300 °C - Bereich am größten, der somit im System Nickel-Siliziumdioxid als optimal anzusehen ist.

Tabelle 10. Testreaktion 1
Umsatz von Cyclopenten in Abhängigkeit der Temperatur, Metallgehalt und Zonenlänge.

Umsatz	Temperatur	Metallgehalt	Zonenlänge
%	°C	% Ni	cm
7.3	250	10.8	1
17.6	300		
22.4	250		13.9
28.9	300		
34.8	250		
26.9	300		

3.1.1.2. Versuche zur Entwicklung einer Kreisprozeß- apparatur.

Für mechanistische Untersuchungen mit ^{13}C -Methan (siehe Abschnitt 4) ist ein normaler Flußreaktor wegen des hohen Gasverbrauchs nicht geeignet (Kostenfaktor). Deshalb sollte eine Apparatur entwickelt werden, bei der man mit einer Minimalmenge an ^{13}C -Methan auskommt. Für das Arbeiten im geschlossenen System gibt es zwei Möglichkeiten:

1) Das Gas wird aus einem Ausgleichsgefäß durch Druckänderung über den Katalysator geleitet und in einem zweiten Ausgleichsgefäß aufgefangen. Dieser Vorgang läßt sich in umgekehrter Richtung wiederholen (Abb. 6).

2) Durch Verwendung einer Pumpe kann ein Gas mit konstanter Geschwindigkeit im System transportiert werden (Abb. 7).

Abbildung 6.

 = Sperrflüssigkeit

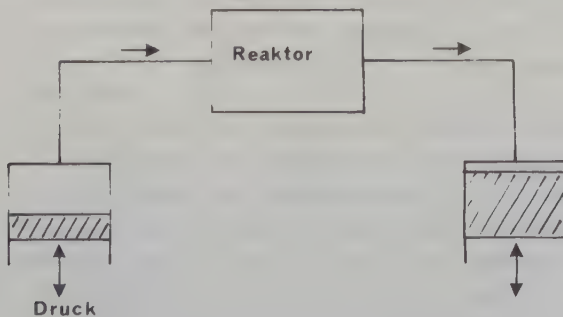
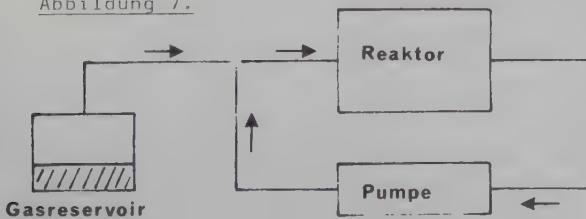


Abbildung 7.



Aus apparativen Gründen und nach Probeversuchen wurde die zweite Möglichkeit gewählt.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Testreaktion 1 von der Zonenlänge bei 300 °C zeigen in die gleiche Richtung wie im offenen System, d.h. der Produktanteil an Benzol nimmt mit der Zonenlänge zu (Tabelle 11). Das gleiche Bild ergibt sich, wenn man bei kleineren Flußgeschwindigkeiten arbeitet, wobei die kürzeste Zonenlänge (2 cm) am wenigsten beeinflusst wird. Bei der Zonenlänge 6 cm (Fluß 2.6 l/h) sollte gleichzeitig die Katalysatorkapazität geprüft werden. Die relativ geringen Werte für die Produktanteile beim Einsatz von 300 µ Cyclopenten (Zeile 6, Tabelle 11) lassen auf eine Überladung schließen. Außerdem war bei diesem Versuch Methan im Unterschuß vorhanden, weil der Reaktor so dimensioniert wurde, daß das Molverhältnis Methan zu Cyclopenten (100 µ) ca. 1:1 war.

Ein Vergleichsversuch unter sonst identischen Bedingungen im Flußreaktor zeigt weiterhin, daß sich eine Erhöhung des Flußes, d.h. eine Verkürzung der Kontaktzeit, positiv auf den Umsatz auswirkt: Der Anteil an C₅-C₇-Produkten nimmt von 10.14 % (1.6 l/h) auf 21.82 % (4.4 l/h) zu, (Tabelle 11). Eine Steigerung des Flußes auf höhere Werte hat keine Verbesserung mehr zur Folge.

Die Abhängigkeit der Testreaktion 1 von der Metallkonzentration wurde in den gleichen Bereichen wie im offenen System (Flußreaktor) untersucht. Die gefundenen Aktivitäten bewegen sich dabei in den gleichen Größenordnungen. Versuche mit höheren Nickelkonzentrationen brachten eine kleine Steigerung, wobei die Ergebnisse zweier Testreihen unter identischen Bedingungen zeigen, daß die Reproduzierbarkeit nicht sehr gut ist (Tabelle 12).

Tabelle 11. Testreaktion 1

Prozentuale Produktverteilung im Kondensat (NMR) in Abhängigkeit von Zonenlänge und Fluß, Katalysator: 7,4 % Ni/SiO₂, Temperatur 300 °C, Eingesetzt 100 µl Cyclopenten.

Zonenlänge cm	Produkt Benzol	% Toluol	Cyclopentan	Fluß l/h
2	3.02	0.60	1.60	4.4 l/h
5	9.42	4.04	9.09	
6	10.00	3.12	8.70 = 21.82	
2	3.09	0.70	2.20	2.6 l/h
5	6.14	2.10	5.70	
6 ^{a)}	2.20	-	2.00	
6 ^{b)}	4.28	2.26	3.60 = 10.14	1.6 l/h

a) Eingesetzte Menge Cyclopenten 300 µl.

b) Vergleichsversuch im Flußreaktor

Tabelle 12. Testreaktion 1

Prozentuale Produktverteilung im Kondensat (NMR). Katalysator 1: 20.8% Ni/SiO₂; 2: 23.2% Ni/SiO₂. Zonenlänge 5 cm. Fluß 4.4 l/h. Temperatur 300 °C.

Katalysator	Produkt Benzol	% Toluol	Cyclopentan
1	7.04	2.47	3.49
1	15.73	6.40	3.33
2	22.04	10.05	8.44
2	7.64	2.46	4.30

3.1.1.3. Alkalidotierung

Die Versuche mit alkalidotierten Nickelkatalysatoren wurden im normalen Flußreaktor bei 300-310 °C durchgeführt. Zur Herstellung mischt man Nickelnitrat mit der entsprechenden Menge Alkalisalz, löst in Wasser und imprägniert den Träger wie in Abschnitt 3.1.1.1. Anschließend erfolgt Reduktion mit Methan, wobei die Metalle im Idealzustand die Oxidationsstufe Null haben sollten. Versuche zur Bestimmung des Oxidationszustandes im Fall des Nickel wurden nicht durchgeführt. Dies gilt für alle Katalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurden. Nach Untersuchungen in der Literatur sind im System Nickelnitrat/Siliziumdioxid Temperaturen um 400 °C ausreichend, um eine vollständige Reduktion zu erzielen ¹⁴⁷⁾. Der Reduktionsgrad hängt außerdem noch vom Trägermaterial und der Imprägnierungsart ab.

Bei den Versuchen mit Natriumchlorid/Nickelnitrat/Siliziumdioxid ist eine geringfügige Steigerung der Ausbeute gegenüber dem unter gleichen Bedingungen durchgeführten Kontrollversuch festzustellen (Tabelle 13). Alkalinitrat ist noch besser geeignet als Chlorid, wobei die optimale Dotierung in Form von Alkalisalz 10 Mol % des Nickelgehaltes beträgt (Tabelle 13, Versuch 3). Die besten Ergebnisse wurden mit dem System Kaliumnitrat/Nickelnitrat/Siliziumdioxid erzielt (Tabelle 14).

Bei zu hoher Dotierung geht die Aktivität durch Alkalisilikatbildung verloren, was sich experimentell in einer Gasundurchlässigkeit des Katalysators bemerkbar macht. Mischkatalysatoren mit Natrium/Kalium/Nickel auf Siliziumdioxid erwiesen sich als nicht aktiv. Wahrscheinlich war auch hier der Gehalt an Alkalimetall zu hoch.

Tabelle 13. Testreaktion 1

Produktausbeuten bei 310 °C, Fluß=0.7 l/h,
Na als NaCl. Abhängigkeit von der Alkalidotierung.

Produkt	%		Metallgehalt	Versuch
Benzol	Toluol	Cyclopenten	%	
1.23	0.31	0.46	13.9(Ni)0.05(Na)	1
0.77	0.40	0.90	13.5(Ni)2.64(Na) ^{a)}	2
4.66	1.96	3.88	3.8(Ni)0.54(Na) Ausbeute	3
6.50	2.70	5.50	— " — %Anteil NMR ^{b)}	3
2.40	0.70	3.00	13.9(Ni) ^{c)}	4

a) Fluß 1.8 l/h

b) Versuch 3. Auswertung zum Vergleich mit Versuch 4 nach
% Anteilen im NMR, Na als NaNO₃.

c) Vergleichsversuch unter identischen Bedingungen.

Tabelle 14 Testreaktion 1

Produktausbeuten bei 300 °C, Abhängigkeit vom
verwendeten Alkalisalz. Fluß 1.2 l/h, Zone 5 cm.

Produkt	%		Metallgehalt	Vers. ^{a)}
Benzol	Toluol	Cyclopentan	%	
12.52	1.26	1.67	13.78(Ni)0.92(K)	1
4.9	1.46	2.37	als KNO ₃	2
3.36	0.91	2.03	13.83(Ni)0.54(Na)	3
3.66	0.86	2.46	als NaNO ₃	4

a) Versuch 1,2 und 3,4 Parallelversuche unter identischen Bedingungen.

3.1.1.4. Zusatz von Chlor

Aus der Literatur ist die Umsetzung von Methan zu C_2 -Kohlenwasserstoffen unter oxidativen Bedingungen bekannt ⁴⁹⁾.

Wir hatten bei einem unserer untersuchten Katalysatoren mit Chloridanteil (Abschnitt 3.1.2.2.) eine erhöhte Aktivität festgestellt und wollten daraufhin den Einfluß von gasförmigem Chlor als Oxidans prüfen. Die Versuche dazu wurden im offenen System bei 300 °C durchgeführt, bei niedrigeren Temperaturen erfolgte keine Umsetzung. Die Ergebnisse in Tabelle 15 zeigen eine deutliche Zunahme des Aromatenanteils im Kondensat (Testreaktion 1). Unter gleichen Bedingungen zeigte ein Molybdänkatalysator keine Aktivität.

Eine Optimierung des Chloranteils im Methan wurde nicht durchgeführt, weil ein vollständig optimierter Nickel-Silizium-Katalysator unter gleichen Bedingungen besser arbeitet: Der Aromatenanteil ist höher, Hydrierung zum Cyclopentan wird unterdrückt (Tabelle 15).

Tabelle 15. Testreaktion 1. Prozentuale Kondensatzusammensetzung, Katalysator 13.9 % Ni/SiO₂, Zusatz von gasförmigem Chlor.

Produkte %

Benzol	Toluol	Cyclopentan	
8.59	2.51	7.68	mit Chlorzusatz
2.4	0.7	3.0	ohne Chlorzusatz
7.37	5.69	4.65	Ni/SiO ₂ optimiert

3.1.1.5. Kupferdotierung

Bei der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase an heterogenen Systemen ist eine der Hauptreaktionen die Hydrogenolyse. Um diese bei unseren Versuchen zu unterdrücken - sie liefert keine Aufbau- sondern Abbauprodukte - dotierten wir unseren Nickelkatalysator mit 13 % Kupfer (bezogen auf Nickelgehalt). In der Literatur konnte bei einem bimetallischen System (Ni-Cu-SiO_2) auf diese Weise die Hydrogenolyseaktivität eindeutig verringert werden ¹⁴⁸⁾.

In Tabelle 16 sind für einige cyclische Verbindungen die Selektivitäten zu flüssigen bzw. gasförmigen Produkten dargestellt. Im Vergleich mit dem nichtdotierten Katalysator ist die Selektivität zu flüssigen Produkten eindeutig erhöht, die einzige Ausnahme ist das Cyclopentan. Der Gesamtumsatz wird nicht so stark beeinflusst. Er bewegt sich im allgemeinen in den gleichen Größenordnungen (Ausnahme Cyclopentan). Beim Cyclohexan steigt der Umsatz fast um ein Drittel, ein Ergebnis, das in der Literatur ebenfalls gefunden wird ¹⁴⁾. Im System Nickel-Siliziumdioxid-Wasserstoff wurde die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol durch geringe Prozentanteile Kupfer anfänglich positiv beeinflusst, und erst kurz vor dem Erreichen eines reinen Kupferkatalysators fiel die Aktivität steil ab. Tatsächlich nimmt in unserem System die Benzolbildung gegenüber der Toluolbildung ungleichmäßig zu (Tabelle 17).

In Bezug auf die Unterdrückung der Hydrogenolyse sind die Versuche mit Kupferdotierung als erfolgreich zu betrachten. Allerdings wird die gewünschte Reaktion, die

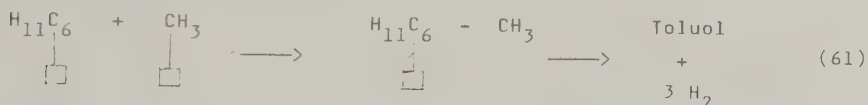
Tabelle 16.

Selektivitäten für flüssige und gasförmige Produkte der Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Methan, Katalysator 10.8% Ni/SiO₂ bzw. 10.77% Ni/0.26% Cu/SiO₂, Fluß 1.5 l/h, T=300°C.

Substrat	flüssig a)	gasförmig	Katalysator	Umsatz %
Cyclopenten	66.5	33.5	Ni/SiO ₂	28.5
	29.9	70.1	Ni/Cu/SiO ₂	23.7
Cyclohexen	67.8	32.2	Ni/SiO ₂	100
	97.9	2.1	Ni/Cu/SiO ₂	100
Cyclohepten	67.8	32.2	Ni/SiO ₂	100
	81.6	18.4	Ni/Cu/SiO ₂	100
Cyclopentan	13.9	86.1	Ni/SiO ₂	34.6
	28.8	71.2	Ni/Cu/SiO ₂	18.3
Cyclohexan	63.5	36.5	Ni/SiO ₂	66.5
	96.8	3.2	Ni/Cu/SiO ₂	95.6
Cycloheptan	52.2	47.8	Ni/SiO ₂	29.2
	83.6	16.4	Ni/Cu/SiO ₂	25.5

a) Unter flüssigen Produkten sind solche zu verstehen, die sich bei -78 °C auskondensieren lassen.

Addition von Methan an die Doppelbindung ($\longrightarrow$ Toluol), nicht gefördert. Offensichtlich besetzt das Kupfer aktive Stellen auf dem Katalysator, die sowohl für die Hydrogenolyse als auch für die Addition von C_1 -Bausteinen genutzt werden, falls für die Bildung von Toluol ein Reaktionsweg nach Gleichung (61) überhaupt existieren sollte (Formulierung ausgehend von C_6H_{12}).



Für die Versuche in Abschnitt 5 wurde deshalb auf eine Kupferdotierung verzichtet und eine erhöhte Hydrogenolyse in Kauf genommen.

Tabelle 17. Vergleich von Ni/SiO_2 mit $Ni/Cu/SiO_2$ aus Tabelle 16. Kondensatzusammensetzung bei der Reaktion Cyclohexan-Methan. Bedingungen wie in Tabelle 16.

Produktselektivität %

Benzol	Toluol	Umsatz %	Katalysator
53.6	9.9	66.4	Ni/SiO_2
91.9	4.9	95.6	$Ni/Cu/SiO_2$

3.1.2. System Zeolith - Nickel

3.1.2.1. AW 500

Erste Versuche mit Trägersubstanzen, die eine Porenstruktur aufweisen, wurden mit einem kommerziellen Zeolithen durchgeführt. Hierbei handelt es sich um einen säurestabilen Chabasit (AW 500) in der Natrium/Kalium-Form, der mit Ammoniumchlorid in die NH_4 -Form und durch anschließendes Kalzinieren bei 500°C in die H-Form übergeführt werden kann. Die Imprägnierung mit Metallsalz erfolgt dann nach einem der gängigen Verfahren (siehe experimenteller Teil).

Bei den Reaktionen mit Cyclopenten in Methanatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (250 – 400°C), und unter Variation des Nickelgehaltes (2.0 – 20.2%) und verschiedener Imprägnierungsmethoden zeigte sich, daß im Vergleich zu anderen untersuchten Systemen keine Steigerung der Aktivität erreicht werden konnte. Benzol wurde in meßbaren Mengen erst ab Reaktionstemperaturen von 350°C und bei höheren Metallkonzentrationen gebildet. Der Hauptbestandteil im Kondensat war nicht umgesetztes Ausgangsmaterial ($>95\%$). Zusätzlich führte eine erhöhte Unselektivität des Katalysators zu mehreren Nebenprodukten. Bei einem einzigen Versuch ging der Anteil an Startmaterial auf 74% zurück, die Hauptprodukte sind in Tabelle 18 dargestellt. Für zwei Signale im Bereich von kondensierten Aromaten C-10 (2% , 1.7%), sowie für die übrigen Signale (jeweils $<1\%$) wurde keine Analyse durchgeführt. Aufgrund der Unselektivität und der hohen Reaktionstemperaturen wurde auf weitere Optimierungsversuche verzichtet.

Tabelle 18. Testreaktion 1, Zusammensetzung des Kondensats.
Katalysator 20.1 % Ni auf AW 500, Temperatur
400 °C, Fluß 1.44 l/h.

Produkt	Anteil %
Cyclopenten	74
Cyclopentan	8
Benzol	6
C-5	3
Toluol	0.7

3.1.2.2. Sodalith - Katalysatoren

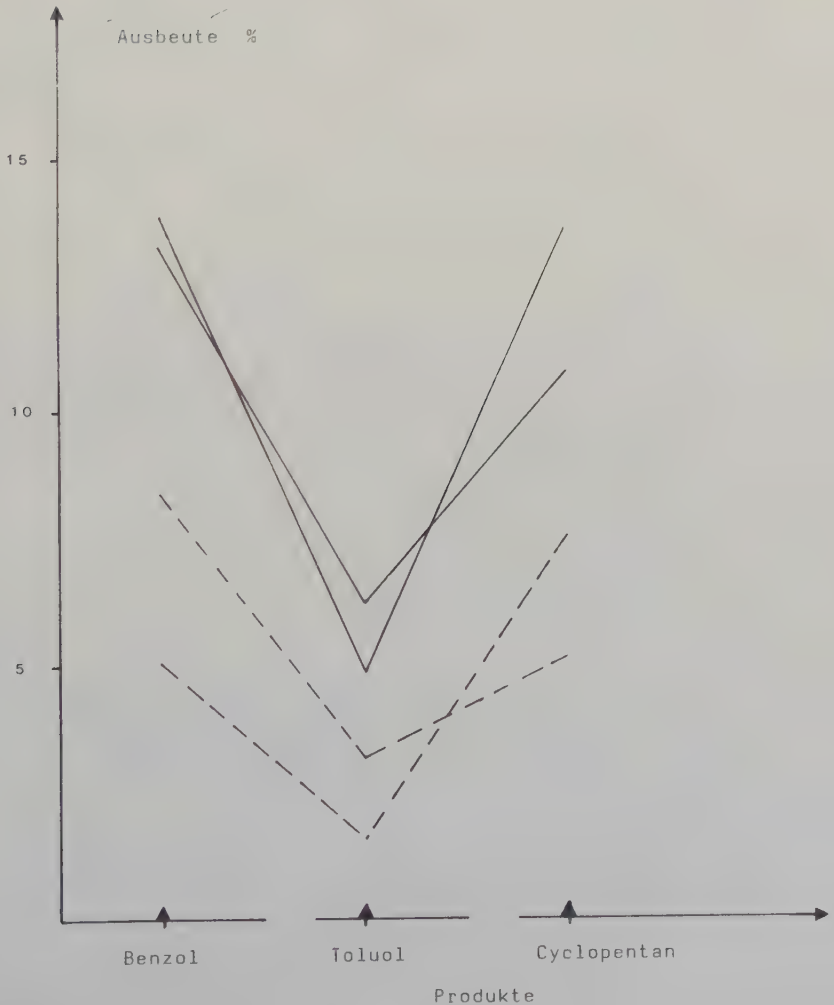
Bessere Ergebnisse als im vorhergehenden Kapitel konnten mit einem käuflichen Katalysator erzielt werden, der einen Nickelgehalt von 20 % hatte. Trägermaterial war ein Sodalith mit der Zusammensetzung $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. Wie aus Tabelle 19 ersichtlich ist, wird der größte Benzolanteil im Kondensat - Testreaktion 1 - bei 300 °C erreicht, bei 250 °C überwiegt die Hydrierung zu Cyclopentan. Ab Temperaturen von 350 °C und höher geht die Ausbeute an flüssigen Produkten zurück. Der Katalysator zeigt weiterhin eine Abhängigkeit der Aktivität von der Vorbehandlung. In Abb. 8 sind die Ergebnisse von jeweils 2 Parallelversuchen unter identischen Bedingungen gezeigt. Die Ausbeuten sind absolut gesehen zwar nicht sehr groß und für die industrielle Nutzung solcher Reaktionen nicht rentabel, aber die Produktausbeuten bei Katalysator III sind immerhin doppelt so hoch wie bei Katalysator IV. (Bei den Versuchsreihen, die die Ergebnisse in Abb. 8 beinhalten, handelt es sich um optimierte Verfahren).

Tabelle 19. Testreaktion 1, Prozentuale Produktverteilung im Kondensat,
Katalysator 20 % Ni auf Sodalith, Fluß 1.9 l/h.

Temperatur °C	Produktverteilung %			Katalysator (K)
				
400	nur gasförmige Produkte			Reduktion A ^a , K IV
350	24.5	5.9	62.7	6.9
300	29.9	9.5	45.1	15.5
250	9.7	2.3	67.9	20.1
200	-	-	92.8	7.2
300	49.6	21.4	9.4	19.7
250	10.9	2.9	62.4	23.8
200	1.4	-	85.6	13.0

a) Die verschiedenen Reduktionsverfahren
sind im experimentellen Teil beschrieben.

Abbildung 8. Testreaktion 1. Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Katalysators, 20 % Ni auf Sodalith, Reaktionstemperatur 310 °C. K III, (—), 290 °C, K IV, (- - -). Dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche, eine genaue Beschreibung der Vorbehandlung ist im experimentellen Teil gegeben.



Bei den Versuchen, die ersten Ergebnisse aus Tabelle 19 zu optimieren und zu reproduzieren, stellten sich zwei grundlegende Eigenschaften des Systems Nickel-Trägermaterial-Methan heraus, die ebenso für die anderen untersuchten Systeme gelten und am System Nickel - Sodalith näher untersucht wurden:

- 1.) Die Aktivität eines Katalysators ist von der Ausheiztemperatur abhängig. Die Ausheiztemperatur ist definiert als die Temperatur, auf die der Katalysator zwischen zwei Versuchen eine bestimmte Zeit aufgeheizt wird, um störende Ablagerungen und restadsorbierte Stoffe vom vorhergehenden Versuch zu entfernen und so die ursprüngliche Aktivität wieder herzustellen. In unseren Systemen war die Ausheiztemperatur jeweils so hoch, wie die maximale Temperatur beim Reduktionsverfahren; als Regenerationsgas wurde Methan verwendet.
- 2.) Die Aktivität eines Katalysators ist in gewissen Fehlergrenzen nur beim ersten Lauf zu reproduzieren. Führt man mit einem Katalysator hintereinander mehrere Versuche durch (mit oder ohne zwischenzeitliche Regenerierung), so sinkt die Aktivität sehr schnell ab. Der Grund dafür sind Ablagerungen von Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff-Fragmenten auf der Katalysatoroberfläche, die die Eigenschaften vollständig verändern und zu unreproduzierbaren Ergebnissen führen.

Das Ziel von Optimierungsversuchen sollte deshalb sein:

- a) die niedrigste Reaktionstemperatur zu finden, bei der der Katalysator nach akzeptabel arbeitet;

- b) die Temperatur und die Zeitintervalle sowohl für die Reduktion als auch für die Regeneration möglichst niedrig zu halten, damit eine Desaktivierung verhindert wird.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu bekommen, sollte ein Katalysator immer frisch benutzt werden und die gleiche Vorbehandlung erfahren haben.

Die Abhängigkeit der Aktivität von der Ausheiztemperatur ist in Abb. 9 dargestellt. Das Maximum bezüglich des Benzolanteils im Kondensat liegt bei 500 °C, ein Wert, der auch beim vorherigen Chabasit notwendig war, um ausreichende Aktivität zu gewährleisten. Höhere Temperaturen bewirken keine Steigerung mehr. Nach 7 Versuchen geht die Aktivität auch nach längerem Ausheizen auf 500 °C kontinuierlich zurück.

Der Effekt der Desaktivierung innerhalb einer Versuchsreihe mit konstanten Regenerationszeiten (und Temperaturen) ist in Abb. 10 gezeigt. Nach viermaliger Reaktion geht die Produktbildung deutlich zurück, der Anteil an nichtumgesetztem Ausgangsmaterial (Cyclopenten) nimmt im gleichen Maß zu. Der Aktivitätsabfall ist noch ausgeprägter, wenn man zwischen den Versuchen nicht regeneriert, (Abb. 11).

Zwei Effekte sind hier gegenläufig:

- a) Durch Regeneration kann man die Aktivität eines Katalysator teilweise wieder herstellen;
- b) Je öfter man aber regeneriert und je länger man den Katalysator bei höheren Temperaturen in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre beläßt, desto schneller erfolgt "Vergiftung".

Abbildung 9. Testreaktion 1. Kondensatzzusammensetzung in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur, Reaktions- temperatur 300 °C, Katalysator IV.

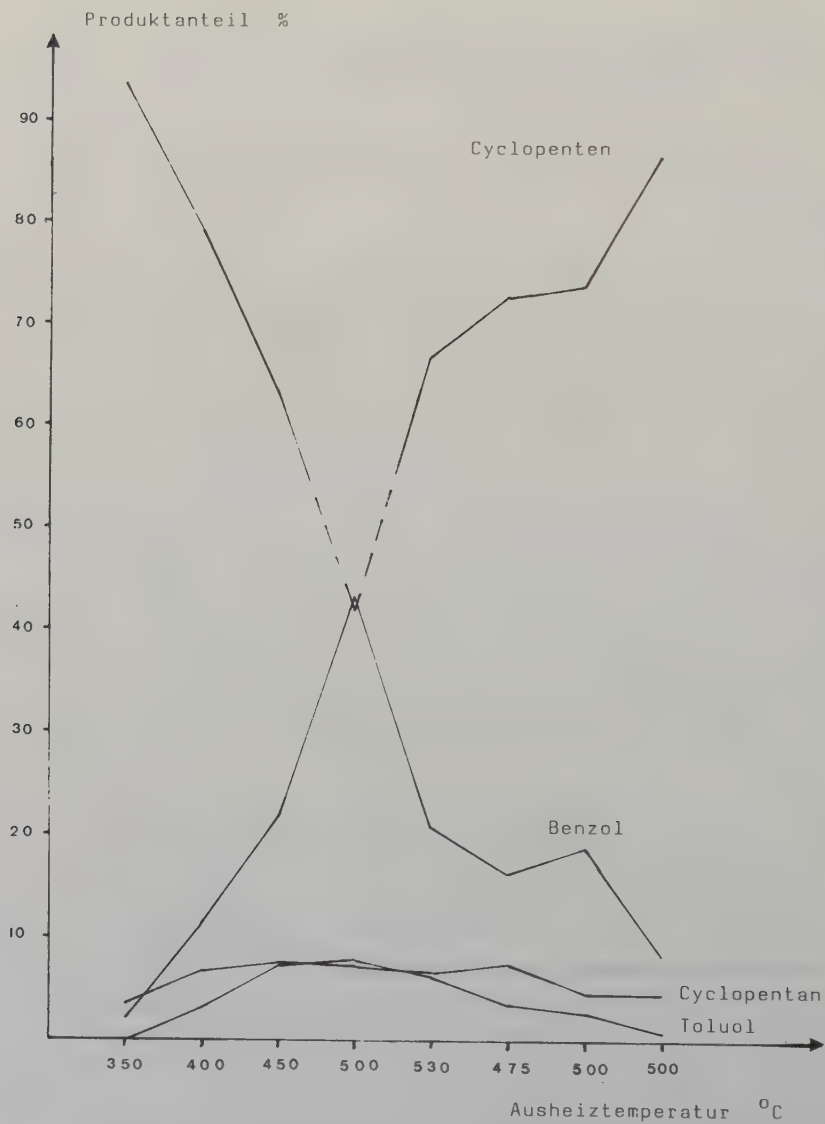


Abbildung 10. Testreaktion 1. Kondensatzzusammensetzung innerhalb einer Reihe von 4 Versuchen, Reaktions-
temperatur 300 °C, Benzol, Toluol, Cyclopentan:
(—), Cyclopenten: (- - - -), 20 % Ni auf
Sodalith (K III), Ausheiztemperatur 500 °C.

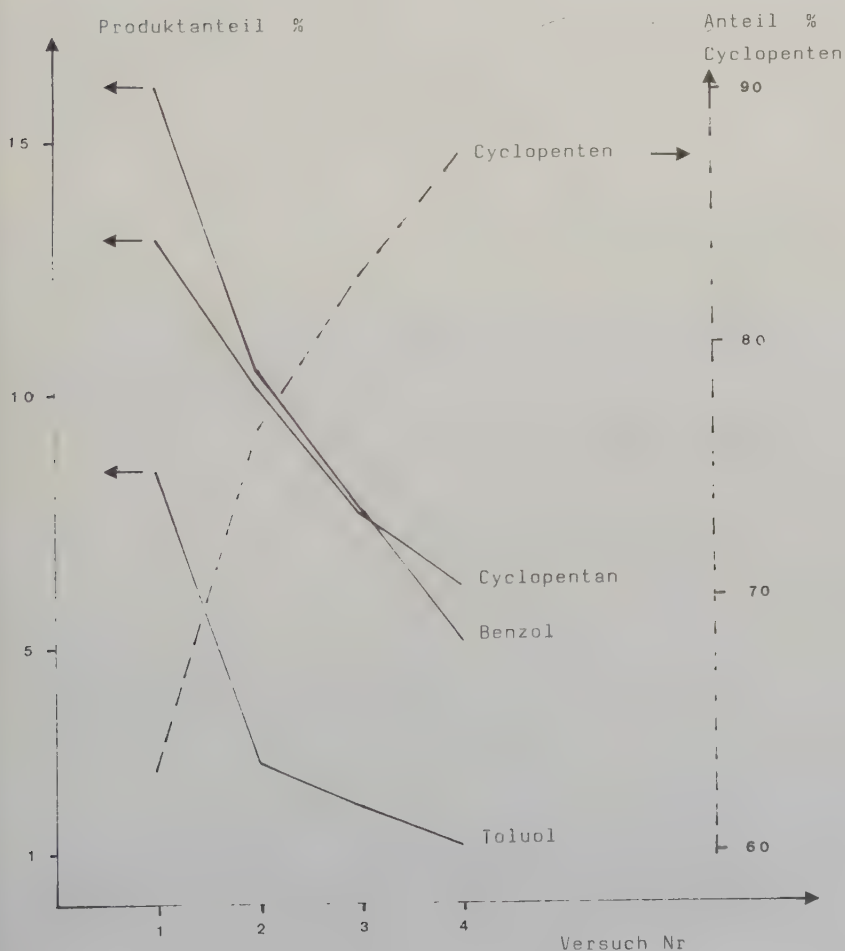
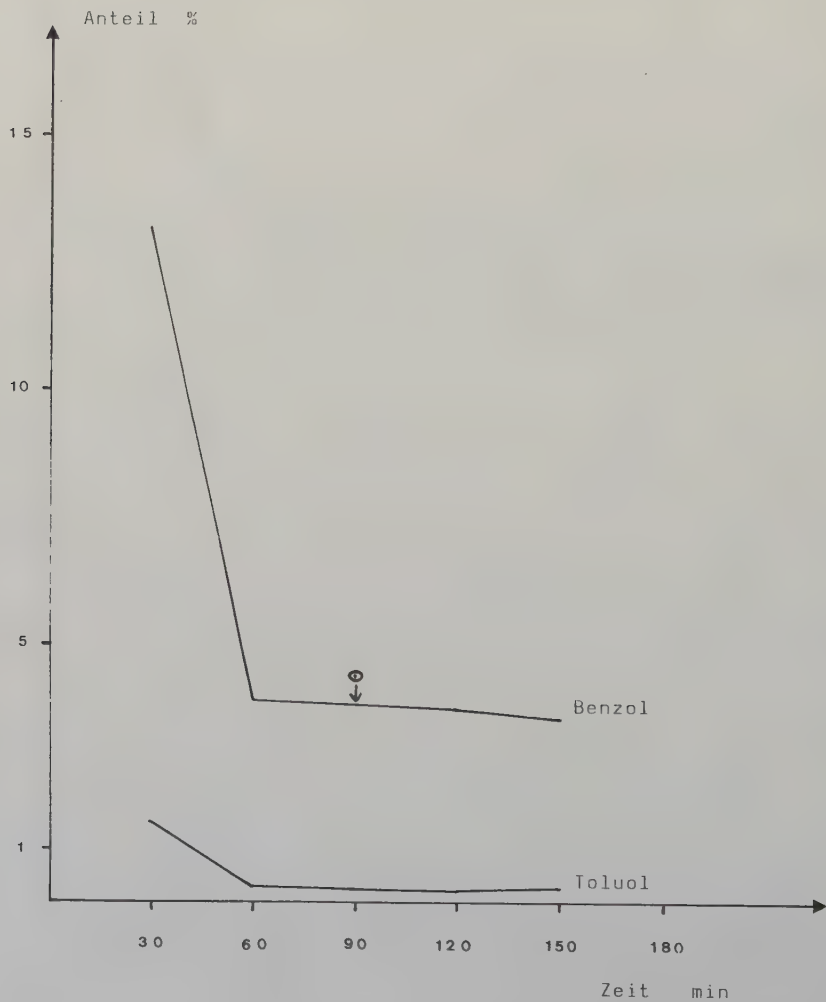


Abbildung 11. Testreaktion 1. Aromatenanteil im Kondensat in Abhängigkeit der Zeit, Temperatur 300 °C, Dauerversuch, Katalysator IV.



Zum Vergleich mit Nickel - Siliziumoxid (Abb. 4) sind in Abbildung 12 ausgewählte Beispiele für die Selektivität dargestellt. Bemerkenswert ist die relativ hohe Hydrierselektivität an Nickel - Sodalith.

Verwendet man anstelle des Methans als Trägergas andere Gase, dann ändert sich die Produktverteilung. Reduktionsgas blieb weiterhin Methan. So steigt z.B. mit Wasserstoff die Ausbeute an hydriertem Ausgangsprodukt auf das Vierfache an, (was zu erwarten war) die Benzolausbeute sinkt um 30 % (Tabelle 20). Mit Stickstoff verringert sich allgemein der Umsatz (Zusammensetzung des Kondensats in Tabelle 21). Somit kann man aufgrund der Vergleichsversuche festhalten:

a) Die Bildung von Produkten nach Gleichung (57) bzw. (58) ist nicht allein auf den Einsatz von Methan als Trägergas zurückzuführen.

b) Mit Wasserstoff und Stickstoff entstehen die gleichen Produkte. Bezüglich der Benzolbildung ist Methan allerdings am besten geeignet.

c) Mit Wasserstoff und Stickstoff verliert der Katalysator schon nach 2 Versuchen seine anfängliche Aktivität und ist mit Methan nicht mehr zu regenerieren (Tabelle 51, experimenteller Teil, S. 192).

Außer der Testreaktion wurden unter den gleichen Bedingungen noch andere Substrate umgesetzt (Katalysator III): Mit Benzol erfolgte keine Reaktion (250 °C). Bei Cyclopentadien war die Kondensatzusammensetzung 17.5 % Benzol, 2.5 % Toluol, 8.9 % Cyclopentan, 70.9 % Ausgangsmaterial (300 °C). Die Selektivitäten für Benzol und Toluol bei der Reaktion von Methylcyclopentan sind <1 (320 °C, U=86 %). Lediglich Cyclopentan zeigt eine etwas höhere Benzolselektivität von 3 %, S(Toluol) ist <1 (U=76 %, Fluß <1 l/h).

Abbildung 12. Testreaktion 1. Produktselektivität von zwei Katalysatoren, K III, 310 °C, (—), K IV, 290 °C, (- - -). Dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche unter identischen Bedingungen.

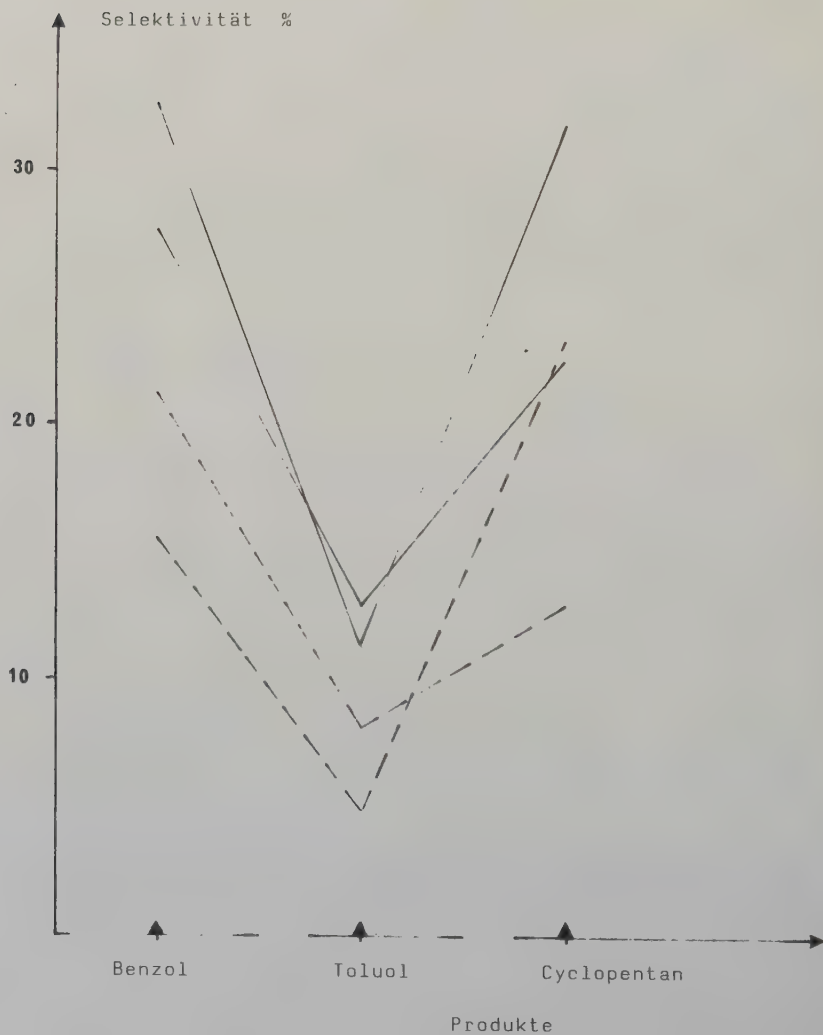


Tabelle 20. Testreaktion 1, Produktausbeuten in Abhängigkeit vom Trägergas, Reaktionstemperatur 300 °C, bzw. 310 °C, Katalysator IV.

Produkte %			Trägergas
Benzol	Toluol	Cyclopentan	
5.86	2.07	13.60	H ₂
8.14	2.38	3.74	CH ₄ ^{a)}

a) Reaktionstemperatur 310 °C.

Tabelle 21. Testreaktion 1. Zusammensetzung des Kondensats in Abhängigkeit vom Trägergas. Reaktionstemperatur 300 °C. Katalysator IV.

Produktanteile %				Trägergas
				
17.00	5.79	62.60	14.59	H ₂
12.02	3.09	75.27	9.61	N ₂
20.88	4.99	64.61	9.50	CH ₄

3.1.3. System Aluminiumoxid - Nickel

Erste Versuche mit Industriekatalysatoren (35 % Ni/ Al_2O_3 , 43 % Ni/ Al_2O_3), bereits vom Hersteller mit Nickelsalz imprägniert, wurden im Temperaturbereich von 150-350 °C durchgeführt. Die optimale Temperatur lag bei 250 °C, wobei allerdings der Anteil an hydriertem Ausgangsprodukt relativ hoch war, (Tabelle 22). Ab 300 °C ging die Bildung von kondensierbaren Produkten stark zurück. Eine weitere Optimierung wurde deshalb nicht durchgeführt.

Nickel auf Aluminiumoxid G2 Woelm

Bessere Eigenschaften als die käuflichen Industriekatalysatoren zeigte ein selbst hergestelltes System mit Aluminiumoxid G2 Woelm. Dieser Katalysator war als Alternative zum System Nickel-Siliziumdioxid für die Versuche in der Kreisprozeßapparatur konzipiert. Versuche zur Prüfung der Produktverteilung in Abhängigkeit der Metallkonzentration ergaben einen herausragenden Wert für den

Tabelle 22. Testreaktion 1. Produktverteilung im Kondensat, Temperatur 250 °C, Katalysator: Nickel auf Aluminiumoxid.

Produkte %		Metallgehalt %		
				
5.35	0.5	76.15	18.02	35
9.95	2.51	55.77	31.76	43

Benzolanteil (38.7 %) bei einem Nickelgehalt von 13.9 %, (Tabelle 23, Versuche 6 und Tabelle 24). Generell steigt die Aktivität mit höheren Metallgehalten, als Orientierungswert sei auf Versuch 8 (Tabelle 23) hingewiesen, der einen repräsentativen Wert im System Nickel-Siliziumdioxid darstellt.

Im Verlauf der Optimierungsversuche stellte sich heraus, daß die vielversprechenden Höchstwerte aus Tabelle 24 nicht reproduzierbar waren. Sie pendelten sich im Bereich 5-6.5 % Ausbeute ein, wobei ein Katalysator mit 12.4 % Nickelgehalt ebenfalls vergleichbare Werte lieferte.

Tabelle 23. Testreaktion 1. Produktverteilung im Kondensat, Variation der Metallkonzentration, Temperatur 300 °C, Zonenlänge 5 cm.

Versuch Nr.	Produkte				Metall- gehalt %
					
1	-	-	99	Spuren	2.0
2	2.30	-	93.10	2.40	4.5
3	7.34	1.66	88.26	2.73	7.5
4	11.76	3.98	72.92	6.19	8.7
5	18.10	4.27	55.71	15.77	12.4
6	38.70	14.60	16.60	18.80	13.9
7	9.05	3.76	64.37	8.16	13.1
8 ^{a)}	9.51	3.75	66.86	5.83	10.8

^{a)} Vergleichsversuch Ni/SiO₂ unter identischen Bedingungen. Zonenlänge 6 cm.

Tabelle 24. Produktverteilung, Selektivität ^{a)}, S, und Ausbeuten ^{a)}, A, für Versuch 6 aus Tabelle 23, Umsatz Cyclopenten 87.0 %.

				Auswertung
38.70	14.60	16.60	18.80	Produktverteilung
34.70	13.10	-	16.80	Selektivität
30.20	11.40	-	14.60	Ausbeute

a) bezogen auf Ausgangsmaterial

Tabelle 25. Testreaktion 1. Produktausbeuten im Kondensat, dreimalige Benutzung desselben Katalysators mit Parallelversuch unter identischen Bedingungen, 13.9 % Nickel auf Al_2O_3 , Temperatur 300 °C, Zonenlänge 1 cm. Versuchsreihe 1: Verwendung von getrocknetem Methan. Versuchsreihe 2: Methan mit Wasser als Sperrflüssigkeit.

Produkte

			Versuchsreihe
4.72	1.38	4.13	1 a
5.45	1.41	4.46	1 b
4.14	1.07	3.18	1 c
5.69	1.34	4.83	2 a
4.10	1.40	4.02	2 b
4.58	1.05	3.37	2 c

Bezüglich der mehrmaligen Benutzung ist das System Aluminium-Nickel nicht so empfindlich wie die Sodalith-Katalysatoren. Nach drei Versuchen war die Aktivität innerhalb der Fehlergrenzen nur unwesentlich zurückgegangen (Tabelle 25), wobei die Ausheiztemperatur zwischen den Versuchen (a—>b—>c) mit 400 °C nicht sehr hoch war (im System Sodalith : bis 550 °C). An dieser Stelle konnte auch gezeigt werden, daß Verwendung von getrocknetem Methan keinen positiven oder negativen Effekt zeigt. Die beiden Versuchsreihen 1 und 2 in Tabelle 25 zeigen gleiche Produktausbeuten. (Diese Untersuchungen waren notwendig für die Experimente zu Abschnitt 4, wo Wasser als Sperrflüssigkeit benutzt werden sollte).

Eine geringfügige Aktivitätssteigerung konnte durch Erhöhung der Reduktionstemperaturen auf 520 °C erreicht werden. Hier zeigte sich der gleiche Trend wie bei den Sodalith Systemen: Kurze Zeitintervalle wirken sich positiv auf Selektivitäten und Ausbeuten aus, (Tabelle 26, Versuch 3,4 gegenüber 1 und 2). Nach einer vollständigen Optimierung der Reduktionsprozedur waren die Ergebnisse von mehreren Parallelversuchen bezüglich der Ausbeute an Benzol im Bereich von ± 1.5 % gut zu reproduzieren. Ein wichtiger Faktor war die Temperaturkonstanz der Öfen, auf die im experimentellen Teil eingegangen wird (Tabellen zu den Reproduktionsversuchen sind aus Übersichtsgründen im experimentellen Teil enthalten, S.194).

Außer der Imprägnierung nach dem "incipient wetness"-Verfahren wurde im System Aluminiumoxid-Nickel noch eine Methode getestet, bei der der Träger mit überschüssiger, gesättigter Nickelnitratlösung behandelt wurde. Der so erhaltene Katalysator zeigte bei der Produktausbeute an Aromaten gleiche Werte wie der normal

imprägnierte, lediglich die Hydrierselektivität stieg (8.5-15.5 % Selektivität anstatt 5.5-9.5 %), wohingegen die Umsätze um ca. 10 % sanken), (Tabelle 27). Da die Hydrierung von Ausgangsmaterial nicht erwünscht war, wurde diese Methode nicht weiter verwendet.

Tabelle 26. Testreaktion 1. Produktselektivität im Kondensat, Katalysator 13.9 % Ni/Al₂O₃, Zone 5 cm, Reduktionsschema A, S. 182.

Versuch a)	Selektivität			Reduktions- schema
				
1	6.0	0.84	6.25	, (1 h 500 °C)
2	6.10	2.19	6.68	
3	15.97	5.87	14.85	, (15 min 500 °C 15 min 520 °C)
4	9.49	2.82	9.11	

a) Versuch 1,2 bzw. 3,4 Parallelversuch unter identischen Bedingungen.

Tabelle 27. Testreaktion 1. Produktausbeuten im Kondensat, Metallgehalt nicht bestimmt, Zonenlänge 5 cm, Temperatur 300 °C, Selektivität s. Tab. 52, S. 193.

Versuch a)	Ausbeute %			Imprägnierung
				
1	3.91	2.31	3.91	I
2	5.42	2.30	5.46	
3	5.74	2.57	7.47	II
4	4.14	1.88	6.76	

a) Versuche 1,2 bzw. 3,4 Parallelversuch unter identischen Bedingungen.

3.1.4. System Titandioxid - Nickel

Die Versuche mit dem Trägermaterial Titandioxid wurden in der Kreisprozessapparatur unter den gleichen Bedingungen wie in Abschnitt 3.1.1.2. durchgeführt. Im Vergleich mit den restlichen getesteten Systemen ist die Aktivität bezüglich der Benzolbildung sehr gering (Tabelle 28). Weitere Versuche zur Optimierung wurden deshalb nicht durchgeführt.

Tabelle 28. Testreaktion 1. Produktverteilung im Kondensat, Katalysator: Nickel auf Titandioxid P 25, Temperatur 300 °C.

Produkt	%			Metallgehalt %
				
-	-	99	1	1.2
1.95	-	97.28	0.77	5.7
1.29	-	96.75	1.95	7.4

3.1.5. System Nickel - Pulver

In der Literatur ist die Fähigkeit von Nickel und anderen Metallen in Pulverform zur Hydrogenolyse, Hydrierung und Isomerisierung beschrieben ¹¹⁰⁾. Im Gegensatz zu Metallfilmen haben Metallpulver wie Trägerkatalysatoren den Vorteil, daß sie eine größere Oberfläche aufweisen und nicht so leicht vergiftet werden. Außerdem lassen sie sich gut handhaben, d.h. von einem System zum anderen transferieren (z.B. zur Analyse oder Folgebehandlung).

Im Sinn der Themastellung ist Nickelpulver jedoch nicht geeignet. Im System Cyclopenten/Methan findet bis 350 °C nur ein 25%iger Umsatz, bei 400 °C ein fast 100%iger Umsatz zu gasförmigen Produkten statt. Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 29 gezeigt. Wird ein Katalysator mehrmals verwendet, dann entstehen keine kondensierbaren Produkte.

Tabelle 29. Testreaktion 1. Produktselektivität im Kondensat, Katalysator: Nickel-Pulver, Temperatur 300-400 °C, Zonenlänge 0.5 cm, Fluß 1.6 l/h.

Versuch	Selektivität %			Temperatur °C	Umsatz
					
1 a)	0.88	-	< 0.1	300	27.65
2 a)	5.16	0.89	0.59	400	93.68
3 a)	< 1	-	-	400	100
4 b)	-	-	-	200	26.55
5 b)	2.16	2.16	-	350	26.89

- a) Nach Versuch 1 und 2 wurde jeweils für 15 min bei 400 °C regeneriert.
- b) Für Versuche 4 bzw. 5 wurde jeweils ein frischer Katalysator verwendet.

3.1.6. System Platin - Kohlenstoff

Das System Platin - Kohlenstoff wurde nicht optimiert, weil es aus Literaturangaben im Sinn der Themastellung als nicht geeignet erschien. Bevorzugte Reaktionen in Gegenwart von Wasserstoff bei 300 °C sind vor allem Aromatisierung bzw. Dehydrierung und Hydrogenolyse¹⁴⁹⁾.

Es wurden trotzdem einige Kontrollversuche mit C₅-C₇-Cycloalkenen durchgeführt. Die Ergebnisse in Tabelle 30 zeigen, daß bei der C₅- und C₇-Verbindung hauptsächlich Hydrierung erfolgt, neben Dehydrierung bzw. Aromatisierung. Mit Cyclohexen entsteht erwartungsgemäß nur Benzol (Reaktionstemperatur 300 °C).

Tabelle 30. Produktausbeuten^{a)} im Kondensat, Katalysator 5 % Pt auf Kohle, Temperatur 300 °C, Fluß 1,5 l/h CH₄.

Substrat	Ausbeute %		C _n H _{2n} ^{b)}	CPD ^{c)}	Umsatz %
					
	-	-	13.4	.96	38.47
	99.7	-	2.1	-	100
	4.0	5.3	25.9	-	29.91

a) bezüglich Substrat

b) hydriertes Substrat

c) Cyclopentadien

3.1.7. Anmerkungen zu Molybdän als Katalysatormetall.

Im Rahmen der Testversuche für das System Methan - Kohlenwasserstoff wurden aus der 6. Nebengruppe Molybdän sowie Eisen und Kobalt aus der 8. Nebengruppe untersucht. Von Molybdän ist bekannt, daß es als Oxid zur Hydrierung - Desulfurierung und zur Metathese von Olefinen einsetzbar ist ¹⁵⁰). Der kritische Punkt bei Molybdän ist die Reduktion zum Metall-(0), die normalerweise bei Trägerkatalysatoren erwünscht ist und durch Reduktion mit Wasserstoff erreicht werden kann. Molybdänoxid (MoO_3) wird z.B. bei 500 °C im Wasserstoffstrom fast vollständig zum Metall reduziert, wohingegen mit Aluminiumoxid als Träger Oxidationsstufen von +4 bis +6 resultieren ¹⁵¹), (teilweise dehydroxyliertes Al_2O_3). Verwendet man dehydroxyliertes Aluminiumoxid und imprägniert mit Molybdänhexacarbonyl, dann erhält man einen sehr reaktiven Katalysator ¹⁵²); (z.B. H/D-Austausch bei Alkanen um 20 °C, Hydrogenolyse von Cyclopropan um 0 °C, Hydrierung von Propan um -46 °C). In der Gasphase wird z.B. auch die Hydrogenolyse von Propan zu Ethan und Methan beobachtet (200-300 °C). Aufgrund dieser Ergebnisse schien es möglich, daß Molybdän im Sinn der Themastellung aktiv sein könnte. Die Verwendung von Siliziumdioxid als Trägermetall hätte den Vorteil, daß die Reduktion des Metalls wesentlich leichter sein sollte, als mit Aluminiumoxid ¹⁵¹).

Bei den Untersuchungen im System Molybdän - Siliziumdioxid erwies sich der Katalysator bezüglich der Testreaktion 1 als nicht aktiv. Es wurden mehrere Imprägnierungsmöglichkeiten mit Ammoniummolybdat und Molybdänhexacarbonyl verwendet. Bei Reaktionstemperaturen über 300 °C fand Zersetzung statt, unterhalb blieb das Ausgangsmaterial unverändert.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Abschnitt 3.1. wurde das Katalysatormetall Nickel auf verschiedenen Trägern an einer Testreaktion geprüft. Als Trägermaterial wurde verwendet:

Siliziumdioxid
Zeolithe
Aluminiumoxid
Titandioxid.

Folgende Metalle wurden außerdem getestet und als unreaktiv bezüglich der Testreaktion gefunden:

Eisen, Kobalt, Molybdän, Platin/Kohle.

An Zusätzen wurde

Alkalidotierung
Kupferdotierung und
Zusatz von Chlor im Trägergas eingesetzt.

Als aktiv im Sinne der Themastellung waren die Systeme:

- a) Sodalith - Nickel. Günstig waren die relativ hohen Ausbeuten an Benzol; ungünstig waren die fast gleich hohen Ausbeuten an Hydrierprodukten. Vom Energieaufwand her ist auf die hohen Reaktions- und Reduktionstemperaturen hinzuweisen.
- b) Aluminiumoxid - Nickel. Günstig war das Verhältnis von Aromaten zu hydriertem Ausgangsmaterial. Ungünstig die hohen Reduktionstemperaturen.
- c) Siliziumdioxid - Nickel. Günstig war das Verhältnis von Aromaten zu hydriertem Ausgangsmaterial, ebenso wirkte sich eine Kupfer- bzw. Alkalidotierung und der Zusatz von Chlor leicht positiv auf die Aktivität aus.

Für den Einsatz eines Katalysators bei der Umsetzung mit anderen Substraten als Cyclopenten wurde das System Nickel/Siliziumdioxid gewählt: Metallgehalt 10.7 % Nickel, Reaktionstemperatur 300 °C. Hier war das Verhältnis von Aromat zu gesättigter Verbindung verglichen mit System a) zufriedenstellend, die Ausbeuten lagen im Vergleich zum System in b) etwas höher. Ein zusätzliches Auswahlkriterium war das Verhalten der reinen Trägermaterialien. Siliziumdioxid und Aluminiumoxid zeigen hier interessanterweise sehr unterschiedliche Eigenschaften: Während mit ersterem das Ausgangsmaterial zu 98 % unverändert zurückerhalten wird, so erfolgt mit Aluminiumoxid vollständige Hydrogenolyse zu gasförmigen Produkten. Durch die Imprägnierung mit Nickel wird also in einen Fall die Aktivität des Trägers erhöht, im anderen Fall kann man von einer Desaktivierung bezüglich der Hydrogenolyseeigenschaften sprechen; (s. Tab. 59, exp. Teil, S. 201).

Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß sich bei Verwendung anderer Substrate die Aktivität durchaus verändern kann. Um bei den einzelnen Verbindungen die gewünschte Produktverteilung zu erhalten, müßte der Katalysator jedes Mal neu optimiert werden. Trotzdem sollte es möglich sein, anhand der Versuche in Abschnitt 5 generelle Aussagen über das Verhalten der untersuchten Substanzklassen und die präparative Anwendung zu machen.

3.2. ANWENDUNG KONVENTIONELLER METHODEN FÜR DIE UMSETZUNG MIT METHAN.

Neben den Versuchen, Methan an heterogenen Systemen in der Gasphase umzusetzen, wurden auch Versuche in flüssiger Phase und unter hohem Druck durchgeführt.

Bei den Experimenten in flüssiger Phase wurde Cyclopenten als Substrat und Lösungsmittel in einer normalen Hydrierapparatur eingesetzt. Folgende Katalysatoren wurden bei Raumtemperatur und 1 atm Methan verwendet:

Platin - Mohr

Palladium - Kohlenstoff (10% Pd)

Platin - Kohlenstoff (5 % Pt)

Nickel - Siliziumdioxid (10.7 % Ni)

Mit den ersten drei Katalysatoren erfolgte keine Umsetzung, das Ausgangsmaterial blieb quantitativ erhalten. Mit Nickel - Siliziumdioxid entstand eine teerartige feste Masse, aus der mit Chloroform und Aceton nur Cyclopenten zu extrahieren war.

Bei den Experimenten unter Hochdruck wurde im Autoklaven unter 100-300 °C und Drucken bis 260 atm gearbeitet. Als Katalysatoren wurden

Platin - Kohlenstoff (5 % Pt)

Nickel - Siliziumdioxid (10.7 % Ni)

Palladium - Kohlenstoff (10.0 % Pd)

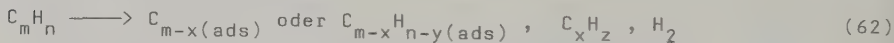
eingesetzt. Bei den ersten beiden fand ca. 50 %, bei Palladium 100 % Umsetzung zu gasförmigen Produkten statt. Bei der Analyse des flüssigen Rückstandes wurden außer dem Ausgangsmaterial (Cyclopenten) keine anderen Produkte gefunden.

Konventionelle Methoden, um Methan genauso wie Wasserstoff analog der Hydrierung an eine Doppelbindung zu addieren, zeigen sich somit als nicht geeignet.

3.3. KOHLENSTOFF - ABLAGERUNGEN

Die Abscheidung von Kohlenstoff bzw. kohlenstoffhaltigen Rückständen auf heterogenen Katalysatoren während Hochtemperaturumsetzungen von Kohlenwasserstoffen ist eine bekannte Erscheinung. Diese sogenannte "coke formation" hat den Effekt, daß die Katalysatoren im Lauf der Zeit desaktiviert werden. Eine Regenerierung kann teilweise durch Behandeln mit Wasserstoff oder Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen erreicht werden. Dasselbe Problem tritt auch bei der Fischer-Tropsch-Katalyse auf¹⁰⁾. Weitere Katalysatorgifte sind z.B. Schwefelverbindungen und Schwermetalle.

In unseren Systemen ist die Bildung von Kohlenstoffablagerungen nach Gleichung (62) doppelt induziert:



a) Zur Reduktion der Metallsalze auf dem Trägermaterial wurde im Gegensatz zu bisher in der Literatur beschriebenen Methoden Methan anstatt Wasserstoff benutzt.

b) Weiterhin wurde bei den Umsetzungen mit Kohlenwasserstoffen Methan als Trägergas verwendet.

Bei diesem Verfahren ist von vornherein klar, daß Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator bei den durchgeführten Reaktionen eine Rolle spielen müssen. Es stellt sich die Frage, ob im positiven oder negativen Sinn. Wirkt die Abscheidung als Promotor, als "Gift" oder bleibt sie indifferent?

Wie schon in Abschnitt 3.1.2.2. angedeutet, hat die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Desaktivierung zur Folge, wobei Methan der Hauptverursacher sein soll-

te: Die Zeitperiode während der Reduktion ist mit 3 - 5 Stunden wesentlich länger, als die Dauer der eigentlichen Reaktion (15-45 min.). Da bei den Versuchen im offenen System eine kontinuierliche Kontrolle der Gaszusammensetzung und somit eine Aussage über den quantitativen Verbrauch von Methan nicht möglich war, wurde in einer einfachen Pulsapparatur die Zersetzung von Methan am System Siliziumdioxid-Nickel untersucht.

In Tabelle 31 ist die Produktzusammensetzung in unserem System in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Der Maximalanteil von 4.6 % Wasserstoff wird bei 200 °C erreicht - bei dieser Temperatur beginnt auch die Reduktion unseres Rohkatalysators, die sich durch Emission von nitrosen Gasen bemerkbar macht. Untersuchungen über die reversible Zersetzung von Methan an Ni/SiO₂ zeigen ebenfalls, daß der 200 °C-Bereich eine Sonderstellung einnimmt: die Spezies, die bei 200 °C aus Methan resultiert, ist im Bereich bis 450 °C am reaktivsten gegenüber der desorptiven Reaktion mit Wasserstoff¹⁵³⁾. Nach dem fünften Puls steigt der Methananteil wieder an, was als Übersättigung bzw. Desaktivierung zu werten ist.

Tabelle 31. Gaszusammensetzung bei der Zersetzung von Methan in einer Pulsapparatur^{a)}, Katalysator 10.8 % Ni/SiO₂, Menge 123.3 mg, 1 Puls=4 ml Methan, p=1 bar, Inertgas Helium.

Puls	T °C	Methan %	H ₂ %
1	30	98.9	1.1
2	100	97.4	2.6
3	200	95.4	4.6
4	300	96.1	3.9
5	400	96.1	3.6

a) Aufbau und Funktionsweise siehe Seite 202.

Die quantitative Adsorption von Methan im Bereich von 25 bis 400 °C ist in Tabelle 32 gezeigt. Eine Analyse der Restgasbelegung durch die vorherige Reduktion mit Methan konnte nicht durchgeführt werden, deshalb wurde der erste Methanpuls bei Raumtemperatur nicht in die Diskussion einbezogen (ebenso Tabelle 33). Aus der Graphik (Tab. 32) ist bei 200 °C ein kleines Sättigungsmaximum zu entnehmen, danach nimmt mit steigender Temperatur die adsorbierte Menge zu, bis zum Gleichgewichtszustand. Diese Beobachtungen stehen im Übereinklang mit der Literatur, wonach mit steigenden Temperaturen die Intensität der Adsorption und Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und Kohlenstoffablagerungen zunimmt ²²⁾. Führt man dieselbe Versuchsreihe bei einer konstanten Temperatur durch, dann erreicht man nach dem dritten Puls das Adsorptionsmaximum, (Tabelle 33). Danach erfolgt keine Adsorption mehr, ein Hinweis auf Desaktivierung durch C-Ablagerung dürfte die zunehmende Gasundurchlässigkeit im Lauf der folgenden Pulse sein: der Gasfluß geht um ca. 50 % zurück. Wasserstoff war bei diesen Versuchen nicht nachzuweisen. Die geringen Mengen bleiben sehr wahrscheinlich auf dem Katalysator adsorbiert. Eine thermische Desorptionsanalyse wurde aus apparativen Gründen nicht durchgeführt.

Durch Wägung des Katalysators ist bei den vorangegangenen Versuchen ebenfalls wegen des geringen Umsatzes keine Gewichtszunahme festzustellen, auch eine Elementaranalyse zeigt innerhalb der Fehlergrenzen keine Zunahme des Kohlenstoffanteils. Im offenen Flußsystem dagegen ist eine deutliche Zunahme des C-Anteils nachzuweisen: Nach 12 Stunden im CH₄-Strom (400 °C) wird ein Nickel-Silizium-Katalysator gasundurchlässig, der C-Gehalt ist 35.5 %. Ebenso weisen gebrauchte Sodalith-Katalysatoren C-Gehalte von 60-90 % auf.

Tabelle 32. Adsorbierte Menge an Methan ^{a)} in Abhängigkeit der Temperatur, Pulsapparatur, Katalysator 10.8 % Ni/SiO₂, 1 Puls=4 ml Methan, p=1 bar. ^{a)} Wasserstoff wegen relativ kleinem Anteil nicht berücksichtigt.

Puls	T °C	Methan mg
------	------	-----------

1	70	0.28
2	100	0.47
3	200	0.41
4	300	0.48
5	400	0.56
6	400	0.54

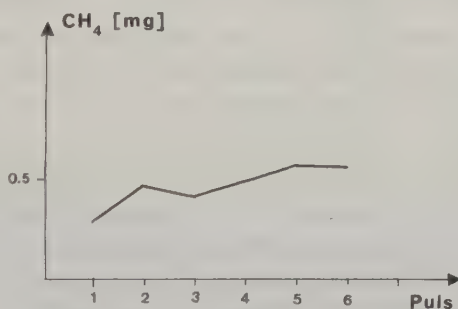
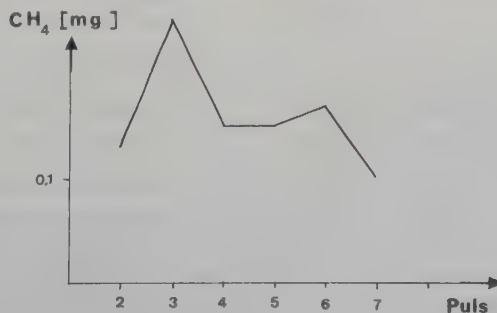


Tabelle 33. Adsorbierte Menge Methan bei 300 °C, Pulsapparatur, Katalysator 10.8 % Ni/SiO₂, Puls und Druck wie Tabelle 32.

Puls	Methan
------	--------

1	2.81
2	0.13
3	0.25
4	0.15
5	0.15
6	0.17
7	0.10



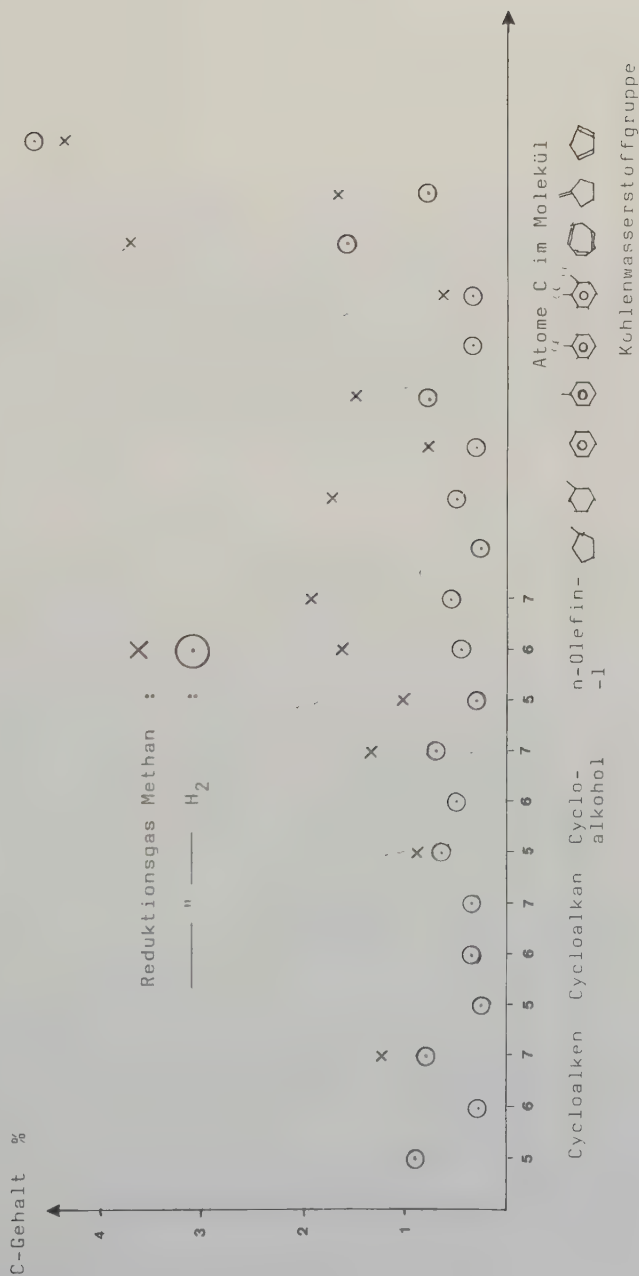
Hinzuweisen ist auf den deutlich verringerten Anteil bei Verwendung von Ammoniak als Trägergas (61 % C), (Tabelle 34). Zur Verdeutlichung des Effekts von Methan als Reduktionsgas wurden Elementaranalysen von Katalysatoren ausgewertet, die in Abschnitt 5 verwendet worden waren. Bei den Wasserstoff-reduzierten Proben lag der mittlere Kohlenstoffgehalt deutlich niedriger, als bei den Methan-reduzierten, die Behandlung mit den verschiedenen Substraten war bei beiden gleich, (Abbildung 13). Der hohe Wert von über 4 % für beide Versuche mit Cyclopentadien ist auf die erhöhte Bereitschaft zur Selbstpolymerisation zurückzuführen.

Tabelle 34. Kohlenstoffgehalt von gebrauchten Nickel-katalysatoren. Ausgewählte Extrembeispiele, die nach den Versuchen teilweise gasundurchlässig waren.

Katalysator	C-Gehalt %	Behandlung
10.8 % Ni/SiO ₂ Ni/Sodalith	35.51	12 h CH ₄ , 400 °C, Fluß 1.5 l/h
(K IV)	89.51	Red. bis 410 °C, Reaktion mit CPD ^a , 100 μ l unter CH ₄ .
(K IV)	61.73	Red. bis 410 °C, Reaktion mit CPD ^a , 100 μ l unter NH ₃ .
(K IV)	ca. 2	Blindwert nach der Reduktion
10.8 % Ni/SiO ₂	0.2	Blindwert nach der Reduktion im offenen System.
10.8 % Ni/SiO ₂	0.6	Blindwert nach der Reduktion in der Kreisapparatur.
SiO ₂	0.2	unbehandelt.

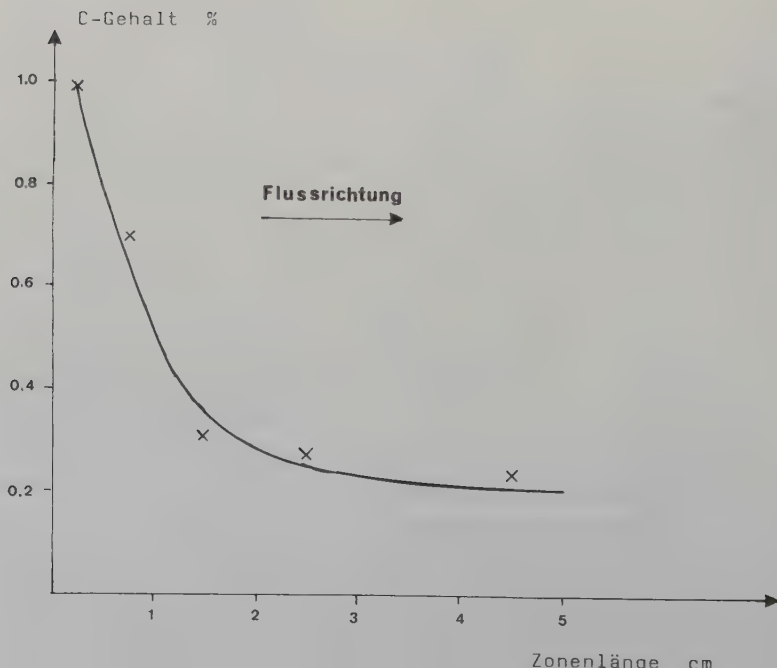
a) Cyclopentadien.

Abbildung 13. C-Gehalt von gebrauchten Katalysatoren in Abhängigkeit des Reduktionsgases und des Substrates. Die Versuche wurden unter vermindertem Druck (100 mm Hg) ohne Trägergas durchgeführt, Temperatur 300 °C, Katalysator 10.8 % Ni/SiO₂, Substratmenge 300 µl.



Interessant ist noch die inhomogene Zusammensetzung eines frisch reduzierten Katalysators. Aus Abbildung 14 wird deutlich, daß der Hauptanteil der Kohlenstoffablagerung in dem ersten Zentimeter des Zonenbereichs konzentriert ist. Auf diese Weise kann der Katalysator im Extremfall gasundurchlässig werden, obwohl er durchaus in der zweiten Zonenhälfte noch aktiv sein könnte.

Abbildung 14. Kohlenstoffgehalt eines frisch reduzierten Katalysators entlang der Zone, 10.8 % Ni/SiO₂, Reduktionsschema A, Rohrquerschnitt 9 mm.



Die Existenz von Kohlenstoff in Form von Nickelkarbiden konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Untersuchungen ^{a)} mit röntgenographischen Methoden wurden bei einem gebrauchten Katalysator nur die Adsorptionslinien des Trägermaterials identifiziert. Möglicherweise war die Dispersion der Teilchen zu hoch oder die Konzentration an Karbid lag unterhalb der Nachweisgrenze. Weitere Untersuchungen über die Art der Kohlenstoffablagerungen wurden nicht durchgeführt, sie sind Gegenstand physikalisch - chemischer Themastellung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Bildung von "coke" auf Katalysatoren nicht einheitlich erfolgt ¹⁵⁴⁾.

Sie ist vielmehr komplexer Natur und abhängig

vom Katalysatorsystem,

vom Substrat und

von den Reaktionsbedingungen.

Außerdem erfolgt verstärkte Bildung mit zunehmender Temperatur und steigendem Molekulargewicht der Substrate. Es wird angenommen, daß über mehrere Dehydrierungsschritte letztendlich "Kohlenstoff" entsteht, deshalb neigen ungesättigte organische Verbindungen eher zur "coke formation", als gesättigte. Im Prinzip lassen sich zwei Arten nachweisen: bis 450-480 °C findet man amorphen Kohlenstoff, der sich teilweise mit Wasserstoff je nach äußeren Bedingungen wieder als Methan desorbieren läßt; graphitischer Kohlenstoff (bis ca. 680 °C) dagegen haftet ungleich fester auf einem Katalysator ¹⁵⁴⁾. Außerdem existieren noch spezielle Formen (z.B. faserartiger Kohlenstoff), deren Entstehung vom jeweiligen Katalysatorsystem abhängt. Be-

^{a)} Die Pulverdiagrammaufnahmen wurden von Herrn Dr. Hummel am Institut für Anorganische Chemie aufgenommen.

züglich der Kinetik ist die C-Bildung aus Aromaten um einige Größenordnungen schneller als aus Kohlenmonoxid, dieses wiederum reagiert etwa zehnmal schneller als Methan¹⁵⁵⁾. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Methan und Kohlenmonoxid besteht bei der Hydrierung der jeweils resultierenden C-Ablagerung: Während man bei ersterem nur Methan erhält, kann man im Fall von CO auch höhere Kohlenwasserstoffe (C_2 bis C_5) nachweisen¹⁵³⁾. Diese Eigenschaft wird auf die unterschiedliche Adsorption bzw. Chemisorption zurückgeführt und hat Bedeutung in der Fischer-Tropsch-Chemie.

Durch Kohlenstoffablagerungen wurden im System Nickel-Siliziumdioxid bei der reversiblen Zersetzung von Methan folgende Katalysatoreigenschaften verändert¹⁵⁶⁾:

- a) Die Menge an adsorbierbarem Wasserstoff ist im Vergleich zu einem frisch reduzierten (Wasserstoff!) um ein Vielfaches höher.
- b) Die Aktivität für die Zersetzung von Methan steigt mit zunehmendem Verkokungsgrad.
- c) Die Ablagerung von "coke" verändert die Katalysatoroberfläche in einer Weise, daß trotz Behandlung mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen ($625^{\circ}C$) die ursprüngliche Aktivität nicht wieder hergestellt werden kann. Diese Tatsache wird damit erklärt, daß die Nickelteilchen im Verlauf einer Reaktion altern, d.h. sie lagern sich zu größeren Verbänden zusammen und die Oberfläche verändert sich.

Diese Effekte werden nicht nur durch "coke formation" bei der Zersetzung von Methan, sondern im Prinzip ebenso durch Zersetzung jeder anderen organischen Substanz verursacht.

Um Informationen über die Oberfläche unseres Nickelkatalysators zu erhalten, wurden zwei Methoden herangezogen:

1. Oberflächenbestimmung durch Stickstoff-Adsorption

Bei diesen Versuchen ^{a)} wurden bei einem frisch reduzierten (CH_4 -Reduktion) (A), bei einem gebrauchten Katalysator (B) und beim Trägermaterial SiO_2 (C) die Oberfläche und Porengrößen bestimmt (Ni/SiO_2). Aus den Daten in Tabelle 35 ergibt sich folgendes Bild:

Nach der Reduktion mit Methan verringert sich die BET-Oberfläche um 6 %, bei einem gebrauchten Katalysator beträgt der Verlust von anfänglich $113 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $101.5 \text{ m}^2/\text{g}$ etwa 10 %. Die Verminderung der Oberfläche erfolgt hauptsächlich durch Füllung bzw. Verschuß der Poren. Dies wird auch am abnehmenden Porenvolumen deutlich, wohingegen der mittlere Porendurchmesser sich kaum verändert.

In der Abbildung zu Tabelle 35 ist außerdem die Verteilung der Porenoberfläche S gezeigt. Geht man vom Trägermaterial C zum frisch reduzierten Katalysator A, dann verschiebt sich der Hauptbeitrag $\frac{\Delta S}{d}$ zur Porenoberfläche zu kleineren Porendurchmessern, d. h. durch Imprägnierung und Reduktion wird ein Teil der Poren "verkleinert". Geht man von A zum gebrauchten Katalysator B, dann sinkt der Anteil von kleinen Poren sehr stark. Die Poren werden teilweise oder ganz verstopft und tragen nicht mehr zur Oberfläche bei. Im Bereich der größeren Porendurchmesser ($>30 \text{ \AA}$) gleichen sich die Kurven für A, B und C weitgehend.

^{a)} Die Bestimmung der BET-Oberfläche wurde von Herrn Widlok am Institut für Technische Chemie durchgeführt. Kurze Beschreibung der Methode s. S. 204.

Tabelle 35. Bestimmung von Oberflächendaten, Katalysator

A: 10.8 % Ni/SiO₂ Methan-reduziert,

B: A nach der Reaktion mit Cyclopenten,

C: Siliziumdioxid.

Katalysator	BET-Oberfläche ^{a)} m ² /g	Poren ^{b)} ml/g	Porendurchmesser ^{c)} Å
A	106.5	0.155 ^{d)}	33.7
B	101.5	0.124 ^{e)}	33.5
C	113.0 ^{f)}	0.174 ^{g)}	35.9

a) Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmet und Teller¹³⁰⁾.

b) Gesamtvolumen der Poren.

c) Durchschnittlicher Porendurchmesser

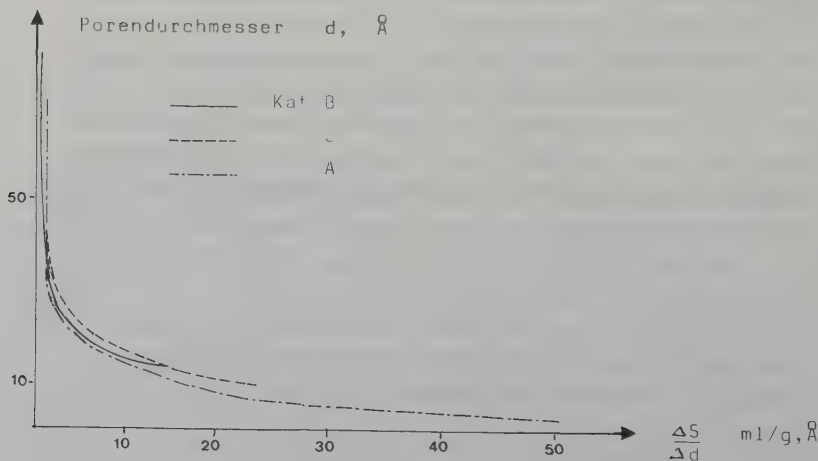
d) Gesamtvolumen der Poren mit Durchmessern unter 69.9 Å.

e) Gesamtvolumen der Poren mit Durchmessern unter 93.3 Å.

f) Werksangabe beträgt 120 m²/g (Hoechst AG).

g) Gesamtvolumen der Poren mit Durchmessern unter 78.0 Å.

Porengrößenverteilungskurve zu Tabelle 35.



2. Elektronenmikroskopaufnahmen.

Dazu wurden ein mit Nickelnitrat imprägnierter (A), ein frisch reduzierter (B) und ein gebrauchter Katalysator (C) untersucht ^{a)} und miteinander verglichen. Die einzelnen Atomarten wurden mit EDAX analysiert. (Electron Diffraction Analysis of X-Rays). Kohlenstoff kann mit dieser Methode nicht erfaßt werden.

1) Katalysator A zeigt eine gleichmäßige Nickelverteilung (gleiche Punkt- und Flächenanalyse), wobei in Abbildung 15 die größeren hellen Teilchen nur aus SiO_2 bestehen.

2) Katalysator B zeigt ebenfalls eine gleichmäßige Nickelverteilung. Die Nickelcluster sind zu klein, so daß man auch bei hoher Vergrößerung keine definierten Kristallite erkennen kann, (Abbildung 18).

3) Bei Katalysator C dagegen sind definierte Nickelteilchen zu erkennen (kleine, helle Punkte in Abbildung 19). Während der Reaktion erfolgt demnach eine Alterung zu größeren Clustern. Die großen, hellen Punkte sowie die grauen Flächen bestehen aus Siliziumdioxid. Die Katalysatoroberfläche ist also nicht einheitlich. Man muß deshalb in Betracht ziehen, daß katalytische Reaktionen nicht ausschließlich am Metall, sondern auch am Trägermaterial ablaufen können. Solche Katalysatoren nennt man bifunktionell.

Außer Nickel sind mit EDAX geringe Mengen Chlor nachweisbar (Abbildung 20, Flächen- und Punktanalyse), dessen Ursprung nicht geklärt werden konnte. Aufgrund der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung erscheint Silizium auch bei den Punktanalysen als Untergrund.

a) Die Elektronenmikroskopaufnahmen wurden von Frau Schmidt am Institut für Werkstoffwissenschaften aufgenommen.

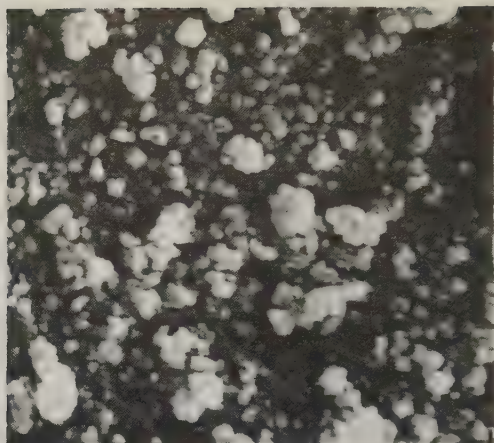


Abbildung 15.
Katalysator A,
Vergrößerung bei
Abb. 15, 18, 19:
x 10 000.

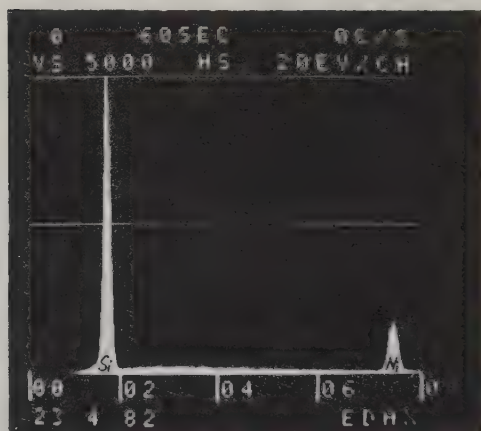


Abbildung 16.
Röntgenspektrum
zu Abb. 15,
Flächenanalyse.

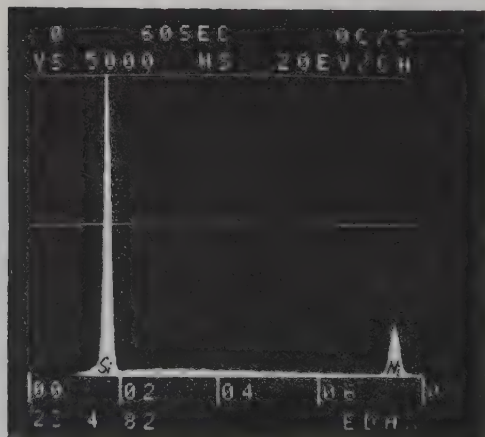


Abbildung 17.
Röntgenspektrum
zu Abb. 15,
Punktanalyse.



Abbildung 18.
Katalysator B.

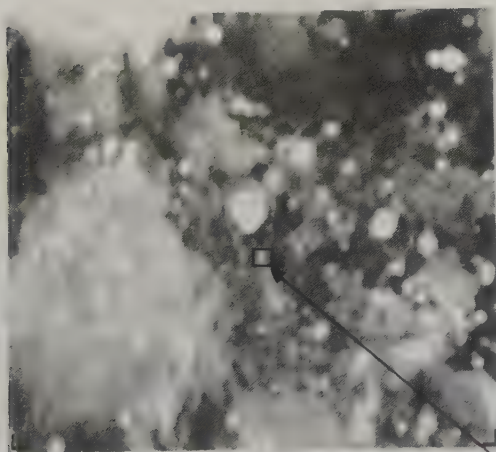


Abbildung 19.
Katalysator C.

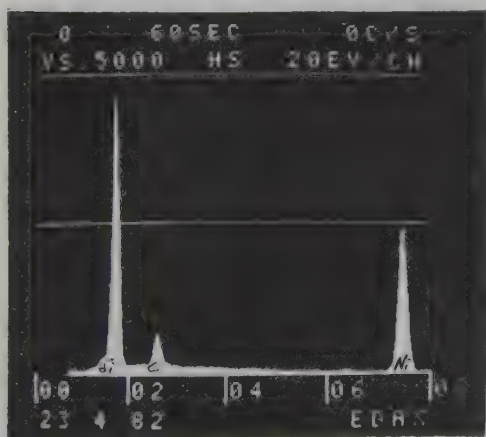
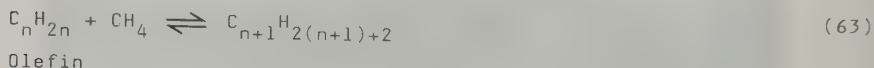


Abbildung 20.
Röntgenspektrum
zu Abb. 19,
Punktanalyse.

4. Untersuchungen zum Mechanismus

Die Grundlagen für unsere Arbeiten bildeten die allgemeinen Gleichungen (57) und (63), wo sich durch Einsatz von Methan im Überschuß das Gleichgewicht auf die Produktseite verschieben lassen sollte.



Für das Beispiel Cyclopenten (Testreaktion) wäre folgender Ablauf denkbar:



Die Isomerisierung von Methylcyclopentan zu Cyclohexan und nachfolgende Dehydrierung zum Endprodukt Benzol bei 300 °C sind bekannte Reaktionen.

Wie in Abschnitt 3.1. gezeigt werden konnte, entstehen bei der Testreaktion außer Benzol noch Toluol und Cyclopentan, deren Bildung vorerst durch Weiterreaktion von Benzol bzw. Hydrierung von Cyclopenten erklärt werden könnte. Diese Produkte entstehen allerdings auch mit Stickstoff und Wasserstoff als Trägergas (Abschnitt 3.1.2.2., S.96). Dabei geht sowohl der Umsatz, als auch die Ausbeute bzw. die Selektivität zurück (s. auch Tabelle 36).

Tabelle 36. Testreaktion 1. Produktselektivität in Abhängigkeit vom Trägergas (optimierte Versuche), Katalysator 20 % Ni/Sodalith, Reduktionsgas Methan, Temperatur 300 °C.

Selektivität %			Umsatz	Trägergas
				
40.8	11.2	16.2	80.5	Methan
20.1	5.0	12.8	26.9	Stickstoff

Um den Einfluß von Methan als Reduktionsgas zu erfassen, wurden am System Nickel-Siliziumdioxid bei einer Reihe von Kohlenwasserstoffen genauere Untersuchungen mit Wasserstoff und Methan als Reduktions- bzw. Trägergas durchgeführt. Da die einzelnen Gase auch unterschiedliche Desorptionseigenschaften haben (stripping), wurden Versuche ohne Trägergas (unter vermindertem Druck) mit einbezogen. Die Ergebnisse für C₅-Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 37 dargestellt:

1) Bei den Versuchen ohne Trägergas ist der Umsatz bei CH₄-Reduktion für beide Substrate höher, d.h. durch "Kohlenstoffablagerungen" während der Reduktion wird die Zersetzung zu gasförmigen Produkten begünstigt (Versuch 1,2,7,8). Mit Cyclopentan entsteht bei H₂-Reduktion außerdem noch Cyclopenten, d.h. dieser Katalysator wirkt dehydrierend (Versuch 8).

2) Bei den Versuchen unter Normaldruck mit Methan als Trägergas bewirkt eine Reduktion mit Methan eindeutig eine Erhöhung der C₆- und C₇-Selektivität, der Umsatz ist aller-

dings geringer als bei H_2 -Reduktion (Versuch 3,4,9,10). In Versuch 11 ist noch einmal der positive Einfluß einer Kupferdotierung demonstriert (> Umsatz, > Selektivität an Benzol).

3) Mit Wasserstoff als Trägergas wirkt sich die unterschiedliche Reduktion nicht so gravierend aus. Hier schneidet der CH_4 -reduzierte ein wenig schlechter ab, und die Hydrierselektivität ist etwas höher (Versuch 5,6). Bemerkenswert ist in beiden Fällen der 100%ige Umsatz. Daß sich die Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsgas positiv auf die Umsätze auswirkt, sieht man auch an den Versuchen 4 und 10 (H_2 -Reduktion) verglichen mit 3 und 9 (CH_4 -Reduktion). Offensichtlich bleiben hier mehr aktive Zentren erhalten. Dies ist auch der Grund, warum heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen normalerweise in H_2 -Atmosphäre durchgeführt werden, weil durch hohe Partialdrucke (an H_2) eine relativ saubere Oberfläche gewährleistet wird. Man hat hier keine Probleme mit Zersetzungsprodukten, im Gegensatz zum Methan.

Die Ergebnisse für Umsetzungen einiger C_6 -Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 38 aufgelistet. Hier wäre bei 300 °C das gewünschte Produkt Toluol ($C_{n+1}=C_7$). Im Großen und Ganzen läßt sich derselbe Trend erkennen, wie in Tabelle 37:

1) Bei den Versuchen ohne Trägergas ist der Umsatz bei CH_4 -Reduktion etwas höher (Versuch 1,2,9,10), außer beim Cyclohexan (Versuch 5,6). Hier findet mit H_2 im wesentlichen Dehydrierung statt (Benzol, Cyclohexen). Toluol entsteht nur mit Cyclohexen (CH_4 -Reduktion). Die Doppelbindung ist unter diesen Bedingungen am reaktivsten gegenüber einer " C_1 -Addition".

Tabelle 37

Umsatz von C₅-Kohlenwasserstoffen unter verschiedenen Bedingungen, Temperatur 300 °C, 10.8 % Ni/SiO₂, Fluß 1.5 l/h, Zone 5 cm, Substratmenge 100 µl, (bei verm. Druck 300 µl, 100 mm Hg).

Ver- such	Substrat	Produktselektivität %		Umsatz %	Red.- gas	Träger- gas	Druck
							
1	Cyclopenten	keine flüssigen Produkte	a)	48.9	CH ₄	-	vermindert
2		"	"	29.4	H ₂	-	vermindert
3 ^{b)}		31.2	11.0	17.6	CH ₄	CH ₄	normal
4		14.3	3.3	3.5	H ₂	CH ₄	normal
5		5.5	2.1	33.0	CH ₄	H ₂	normal
6		6.9	2.5	29.7	H ₂	H ₂	normal
7	Cyclopentan	keine flüssigen Produkte		23.9	CH ₄	-	vermindert
8		-	-	21.6	H ₂	-	vermindert
9		13.3	5.4	-	CH ₄	CH ₄	normal
10		3.8	1.0	-	H ₂	CH ₄	normal
11 ^{c)}		24.5	4.3	-	CH ₄	CH ₄	normal

a) Unter flüssigen Produkten sind solche zu verstehen, die sich bei -78 °C in einer Kühlfalle auskondensieren lassen.

b) Zone 6 cm

c) Kat. Ni/Cu/SiO₂ aus Abschnitt 3.1.1.5.

Tabelle 38

Umsetzung von C₆-Kohlenwasserstoffen unter verschiedenen Bedingungen, Temperatur 300 °C, 10.8 % Ni/SiO₂, Fluß 1.5 l/h Methan, Zone 5 cm. Substratmenge 100 µl, (bei verm. Druck 300 µl, 100 mm Hg).

Ver- such	Substrat	Produktselektivität %			Umsatz %	Red.- gas	Druck
							
1	Cyclohexen	48.9	2.8	-	60.2	CH ₄	vermindert
2		93.8	0.1	2.0	54.2	H ₂	vermindert
3		69.3	8.7	1.1	95.4	CH ₄	normal
4		48.9	2.4	4.6	100	H ₂	normal
5	Cyclohexan	keine flüssigen Produkte a)			14.0	CH ₄	vermindert
6		29.7	-	16.7 	19.7	H ₂	vermindert
7		53.6	9.9	-	66.4	CH ₄	normal
8		28.7	7.3	-	88.9	H ₂	normal
9	Benzol	keine flüssigen Produkte			36.0	CH ₄	vermindert
10		" ————— "			17.0	H ₂	vermindert
11		-	80.4	-	8.5	CH ₄	normal
12		-	3.9	-	48.5	H ₂	normal

a) Unter flüssigen Produkten sind solche zu verstehen, die sich bei -78 °C in einer Kühlfalle auskondensieren lassen.

2) Bei den Versuchen unter Normaldruck hat die CH_4 -Reduktion eindeutig eine Erhöhung der C_7 -Selektivität (und C_7 -Ausbeuten) zur Folge (Versuche 3,4,7,8,11,12). die Umsätze sind ebenso wie bei den C_5 -Substraten geringer. Wegen der erhöhten Bereitschaft von C_6 -Verbindungen zur Aromatisierung zum Benzol sind die Umsätze insgesamt gesehen etwas höher als in Tabelle 37.

3) Betrachtet man die Thermodynamik der drei Substrate bezüglich der Toluolbildung (Tabelle 8, S.68, Versuch 26-28), so sollten die Umsätze und Ausbeuten in der Reihenfolge Cyclohexen-Cyclohexan-Benzol fallen. Tabelle 39 zeigt entsprechende Resultate aus zwei identischen Versuchsreihen. Die Umsätze fallen sowohl bei CH_4 - als auch bei H_2 -Reduktion in der erwarteten Reihenfolge. Bei Ausbeuten unter 10 % muß man mit einem relativ großen Fehler rechnen (bedingte Reproduzierbarkeit des Katalysators, natürliche Meß- und Wägefehler): die Reihenfolge der Werte für CH_4 -Reduktion sind zumindest bei Lauf 2 akzeptabel (Tabelle 39, Versuch 3,7,11), bei H_2 -Reduktion fällt der Wert für Cyclohexan aus der Reihe (Versuch 4,8,12). Weiterhin kann man nicht ausschließen, daß durch die unterschiedliche Reduktion Nebenreaktionen (Hydrierung von Cyclohexen, Aromatisierung zu Benzol, Hydrogenolyse) bevorzugt ablaufen, und die Toluolbildung unterdrücken. Auch die unterschiedliche Neigung der Substrate zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen ist zu berücksichtigen. Die Kontrolle der Reaktionen durch thermodynamische Berechnungen ist deshalb nur bedingt möglich.

Tabelle 39. Produktausbeuten für Toluol und Umsätze aus Tabelle 38 (Lauf 1) und einem zweiten Vergleichsversuch unter identischen Bedingungen (Lauf 2).

Fortsetzung siehe nächste Seite.

Fortsetzung Tabelle 39

Versuch	Ausbeuten Lauf 1	% Lauf 2	Umsatz 1	% 2	Reduktion mit
3	8.3	8.8	95.4	100	} CH ₄
7	6.6	4.7	66.4	95.4	
11	6.8	1.7	8.5	3.8	
4	2.4	2.4	100	100	} H ₂
8	6.5	0.3	88.9	91.6	
12	1.9	1.0	48.5	52.5	

4.1. PULSAPPARATUR

Bei unseren bisher benützten Strömungsapparaturen war eine kontinuierliche Analyse der bei -78 °C nicht auskondensierbaren Gase aus apparativen Gründen nicht möglich. Deshalb wurde eine einfache Pulsapparatur entwickelt und die Reaktion von einigen Kohlenwasserstoffen untersucht, (Aufbau und Funktionsweise s.S. 202). Katalysator war Siliziumdioxid-Nickel (10.8 % Ni), als Trägergas benutzten wir Helium. Durch den Direktanschluß eines Gaschromatographen hat man die Möglichkeit, nach jedem einzelnen Puls alle entstehenden Produkte, soweit sie nicht auf dem Katalysator adsorbiert bleiben, quantitativ zu erfassen. Eine Simulation der Vorgänge im Flußsystem ist dadurch gegeben, daß während der Reaktion Methan entsteht, das dann mit dem Substrat reagieren kann. Wenn man die Menge des Substrats pro Puls und die Kontaktzeit auf dem Katalysator derart wählt, daß die Reaktion unvollständig abläuft, dann sollte man im Prinzip Zwischenstufen beobachten können. Ideal wäre die Analyse der Adsorbate in situ auf der Katalysatoroberfläche, was aber aus apparativen Gründen nicht möglich war.

Als Beispiel soll die Reaktion von Cyclopenten diskutiert werden (Tabelle 40). Nach dem ersten Substratpuls bei 300 °C entstehen keine Produkte $>C_5$. Als Umsatz ist die Menge definiert, die sich aus der Differenz von eingespritztem Ausgangsmaterial und nicht umgesetzten Anteil im Produktgemisch ergibt. Dieser Teil kann auf dem Katalysator adsorbiert sein, irreversibel zersetzt werden oder zu Produkten abreagieren und beträgt nach dem ersten Puls 36 %. Nach dem zweiten Puls werden in geringen Mengen Methan und Benzol gebildet, der Umsatz steigt auf 46 Prozent. Nach dem dritten Puls sinkt der Umsatz wieder, ebenso die Methanbildung (um 80%), die Benzolbildung steigt weiter an. Nach dem vierten Puls ist eine allgemeine Reaktivitätsabnahme zu erkennen, das Produktgas besteht zu 99 % aus Ausgangsmaterial, der Umsatz ist auf 36 % zurückgegangen. Nach diesem letzten Puls werden also etwa 35 % des eingespritzten Ausgangsmaterials zersetzt oder auf dem Katalysator adsorbiert, ohne im Produktgas zu erscheinen!

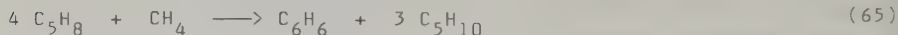
Zu dieser Versuchsreihe sind einige Bemerkungen zu machen:

1) Man sieht sehr deutlich, daß die Reaktion an dem heterogenen Katalysator kein stationärer Prozeß ist. Die Belegung der Oberfläche und die Produktgaszusammensetzung ändern sich nach jedem Puls.

2) Die Tatsache, daß nach dem dritten Puls die Benzolbildung ihr Maximum hat, während der Methananteil schon stark zurückgegangen ist, kann zwei Gründe haben: a) Die Bildung von Benzol erfolgt zeitlich verschoben zu der von Methan. b) Gebildetes Benzol bleibt länger adsorbiert als Methan und wird durch Cyclopentenpulse erst später desorbiert als Methan.

Zwischen beiden Möglichkeiten kann mit der benutzten Versuchsanordnung nicht eindeutig unterschieden werden; auch eine Kombination ist möglich.

3) Betrachtet man die Ergebnisse von Puls 1 bis 4 insgesamt, so kann man anhand der gerundeten Molverhältnisse von Edukt und Produkten keinen einfachen Zusammenhang erkennen: Cyclopenten:Methan:Benzol gleich 100:25:1. Eine einfache Stöchiometrie würde man z.B. erhalten, wenn ein Mol Cyclopenten ein Mol Methan addieren würde. Der bei der nachfolgenden Umlagerung und Aromatisierung (zu Benzol) freiwerdende Wasserstoff könnte dann bei der Hydrierung von 3 Mol Ausgangsmaterial verbraucht werden, (Gl.65).



Eine entsprechende Stöchiometrie wurde aber nicht gefunden, auch nicht im offenen Flußsystem mit Methan im Überschuß.

Die Möglichkeit, daß Produkte auf dem Katalysator adsorbiert bleiben und nicht in die Berechnung eingehen, kann bei der hohen Reaktionstemperatur ausgeschlossen werden. Bei der Extraktion einer größeren Menge an gebrauchtem Katalysator konnten gaschromatographisch keine Produkte gefunden werden.

4) Nach dem 4. Puls werden etwa 35 % des eingespritzten Cyclopentens "verbraucht", ohne daß größere Mengen an Produkt entstehen (siehe Tabelle 40). Der umgesetzte Anteil bleibt auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, auf welche Art und Weise dies geschieht, konnte mit der benutzten Apparatur nicht festgestellt werden. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei diesen Temperaturen haupt-

sächlich C_xH_y - Fragmente vorliegen, die zum größten Teil irreversibel gebunden sind²²⁾. Wegen der geringen Menge konnte gravimetrisch keine Gewichtszunahme und durch Elementaranalyse innerhalb der Fehlergrenzen keine eindeutige Erhöhung des C-Anteils festgestellt werden.

5) Wasserstoff wurde bei keinem Pulsversuch nachgewiesen, trotzdem kann man seine Entstehung nicht ausschließen. Die Wahrscheinlichkeit, daß er auf dem Katalysator adsorbiert bleibt, ist sehr hoch, genauso wie bei der Zersetzung von Methan. Auf die erhöhte Adsorptionsbereitschaft von verkokten Katalysatoren bezüglich Wasserstoff wurde schon an früherer Stelle hingewiesen. Die entstehende Menge scheint aber nicht auszureichen, um Cyclopenten zu hydrieren, wie es im offenen Flußsystem der Fall ist.

6) Methylcyclopentan als erwartetes Zwischenprodukt ist nicht nachzuweisen. Falls es überhaupt entsteht, reagiert es sofort weiter und wird desorbiert. Gegen seine Bildung spricht die Reaktion von Methylcyclopentan allein unter den gleichen Bedingungen (Tabelle 41): Die Umsätze liegen etwas höher als bei Cyclopenten, als Aufbauprodukt ist nur Toluol nachzuweisen, Benzol erscheint nicht. Falls Benzol als Zwischenprodukt entstehen würde, dann sollte man auch mit Cyclopenten Toluol erhalten, was man aber in der Pulsapparatur nicht findet. Außerdem zeigt Benzol allein keine Bereitschaft zu Aufbaureaktionen. Der Umsatz beträgt zwar 50 %, aber im Produktgas ist nur Methan festzustellen.

Cyclopenten bzw. Methylcyclopentan sind anscheinend in einer reaktiven Form auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, aus der nur das C_{n+1} -Aufbauprodukt resultiert. Um diese Annahme vollständig zu beweisen, müßte man aller-

dings genaue kinetische Messungen, Desorptionsstudien und eine Analyse der adsorbierten Spezies durchführen.

Weitere Reaktionen unter den gleichen Bedingungen zeigen, daß Cyclohexan und Cyclohexen wie erwartet reaktiver sind als Benzol. Mit Cyclopentan findet man bei mittleren Umsätzen und geringeren Ausbeuten Benzol als einziges Produkt (Tabelle 41).

Bei der Umsetzung von Cyclohexen wurde außerdem geprüft, ob ein Methanpuls zwischen zwei Substratpulsen sich positiv auf den Toluolanteil auswirkt. Von der eindosierten Methanmenge wurde allerdings nichts adsorbiert und die Produktzusammensetzung kaum beeinflusst.

Tabelle 40 Produktgaszusammensetzung der Reaktion von Cyclopenten in einer Pulsapparatur bei 300 °C, 1 Puls = 1 μ l, Druck = 1 bar, Katalysatormenge 98.5 mg, Fluß 1.1 l/h Helium.

Puls	Gaszusammensetzung %			Umsatz %	
	CH ₄				
1 a)	8.8	-	91.2	32.6	
2	8.3	1.1	90.6	46.1	
3	1.7	1.4	96.8	38.0	
4	0.3	0.4	99.3	36.4	
1-4	6.6	1.2	-	38.3	Selektivität
	27	1	96		Molverhältnis

a) Wegen starker Signalverbreiterung im C₁-C₄-Bereich könnte der 1. Puls nicht quantitativ ausgewertet werden, wie die anderen Pulse. Eine quantitative Trennung von Methan und Wasserstoff war nicht möglich (Kopplung von GC und Pulsapparatur, siehe auch Seite 202). H₂ sollte als Schulter erkennbar sein, konnte aber in keinem Fall nachgewiesen werden.

Tabelle 41 Produktgaszusammensetzung bei der Reaktion in einer Pulsapparatur, Bedingungen wie in Tabelle 40.

Puls	Substrat	Zusammensetzung %				Umsatz %
		CH ₄				
1 a)	Methylcyclopentan	20.9	- b)	71.9	-	54.9
2		16.5	-	82.6	0.8	65.0
3		5.2	-	94.0	0.8	57.8
4		3.6	-	95.6	0.8	56.9
		CH ₄				
1 a)	Benzol	4.4	95.6			52.1
2		6.7	92.3			52.2
3		1.9	98.1			51.4
		CH ₄				
1 a)	Cyclohexen	17.5	74.2	4.5	3.8	56.1
2		30.5	55.6	8.0	5.9	58.4
3 c)		100	-	-	-	-
4		22.6	60.5	10.5	6.3	61.2
5		22.6	62.3	8.7	6.5	59.7
		CH ₄				
1 a)	Cyclohexan	16.1	78.3	5.4	-	49.5
2		17.7	70.5	8.7	3.0	60.6
3		13.3	72.9	10.1	3.1	60.0

Fortsetzung Tabelle 41

		CH ₄			
1	a) Cyclopentan	6.6	93.4		34.4
2		7.7	91.5	0.8	39.2
3		13.7	85.3	1.0	44.9
4		3.5	95.7	0.8	37.0
		1.3	98.0	0.7	40.6
7		0.4	99.6	0.2	36.9

a) siehe Fußnote a) in Tabelle 40.

b) nicht auswertbare Spuren

c) anstelle des Substratpulses wurde ein 2 ml Methanpuls eingesetzt.

4.2. VERSUCHE MIT ¹³C-METHAN

Um zu sehen, inwieweit Methan als Trägergas bzw. Reduktionsgas bei der Umsetzung mit Cyclopenten beteiligt ist, setzten wir ¹³C markiertes Methan ein. Dazu wurde die entwickelte Kreisprozeßapparatur benutzt und das Kondensat (-78 °C) massenspektroskopisch untersucht (GC/MS) a). ¹³C-NMR Analyse eignet sich nicht, da es sich um ein Produktgemisch handelt. Die Auswertung erfolgte bei drei Proben:

A: Die Reduktion des Katalysators erfolgte mit ¹²C-Methan, zur Reaktion mit Cyclopenten wurde ¹³C-Methan als Trägergas benützt.

B: Die Reduktion des Katalysators erfolgte mit ¹³C-Methan, außerdem wurde die Temperatur für 2 Stunden

a) Die Messungen wurden von Herrn Dr. Waibel am Institut für Lebensmittelchemie und Pharmazie durchgeführt. Ausführliche Auswertung im experimentellen Teil, Seite 210.

auf 500 °C erhöht, um eine verstärkte Methanzerersetzung zu erzielen; anschließend erfolgte die Reaktion mit 13-C-Methan.

C: Zusätzlich wurden Benzol und Toluol vermessen, um Referenzwerte für die natürliche Isotopenverteilung zu erhalten.

Die Auswertung ergab folgendes Resultat:

Probe A: Mit Methan als Trägergas ist im gebildeten Benzol ein zusätzlicher 13-C-Gehalt von etwa 1 % festzustellen (Referenzwert aus Probe C).

Im Toluol ist mit der gleichen Methode keine Erhöhung des 13-C-Gehaltes zu erkennen.

Probe B: Im Benzol ist der Markierungsgrad gegenüber der Referenzprobe etwa 8 %. Das Fehlen eines entsprechend erhöhten (M+2)-Signals deutet auf eine einfache Markierung hin.

Beim gebildeten Toluol beträgt der zusätzliche 13-C-Anteil etwa 9 %. Wertet man das Spektrum nach einer genaueren rechnerischen Methode aus ¹⁵⁷⁾, so erhält man die Verteilung

93 % natürliches Toluol,
7 % Toluol mit <u>einem</u> 13-C,
< 1 % Toluol mit <u>zwei</u> 13-C.

Der Markierungsgrad beträgt 7 %

Berechnet man mit dieser Methode den Markierungsgrad des Toluol aus Probe A, so ergibt sich dieser zu 1 %.

Da die Massenspektren unter normalen Bedingungen (GC/MS) aufgenommen wurden, ist mit einem gewissen Fehler zu rechnen. Die berechneten Markierungsgrade sind deshalb nicht völlig exakt, was bei der Interpretation berücksichtigt werden muß:

Probe A: Der Markierungsgrad von etwa 1 % für gebildetes Benzol ist innerhalb der Fehlergrenzen ein Hinweis, daß ein sehr kleiner Teil des Methans aus dem Trägergas ein-

gebaut wird. Das Gleiche gilt für Toluol.

Probe B: Es wird ein erhöhter ^{13}C -Anteil in den Produkten Benzol und Toluol gefunden, wenn man ^{13}C -Methan zur Vorbehandlung des Katalysators einsetzt. Bei der Reduktion mit Methan scheinen C- bzw. C_xH_y -Fragmente auf der Oberfläche zu entstehen, die bei der anschließenden Reaktion mit dem Substrat reagieren können. Innerhalb der Fehlergrenzen wird jeweils ein ^{13}C -Atom eingebaut. Beim Toluol besteht die Möglichkeit, daß auch ein zweites ^{13}C -Atom eingebaut sein könnte. Diese Beobachtung wird verständlich, wenn man annimmt, daß Toluol aus Benzol als Folgeprodukt entsteht. Eine Aussage über die Position der Markierung ist aufgrund des aromatischen Zerfallsmusters im Massenspektrometer nicht möglich.

Diskussion

Zum Mechanismus der Bildung von Produkten aus Cyclopropanen in Gegenwart von Methan läßt sich aufgrund der durchgeführten Versuche Folgendes sagen:

1) Ein einfacher stöchiometrischer Zusammenhang von Edukten und Produkten ist nicht zu erkennen. Daß gilt auch für die in der Pulsapparatur untersuchten Substrate. Bei diesen Versuchen wurde im Verhältnis mehr Substrat verbraucht, als Produkte gebildet wurden, (Tabelle 42).

2) Markiertes Methan wird in die Produkte nur zu einem geringen Anteil eingebaut, der unter 10 % liegt. Der Hauptanteil der zusätzlichen C-Atome muß also aus dem Substrat selbst kommen. Diese Annahme wird durch die Pulsversuche gestützt. Verwendet man ^{13}C -Methan nur als Trägergas, und nicht zur Vorbehandlung, so geht der eingebaute Anteil auf etwa 1 % zurück. Reaktive C_1 -Bausteine werden also nur gebildet, wenn der Kontakt von Katalysator und Kohlenwasser-

Tabelle 42 Molverhältnis von Edukt und Produkten für die Versuche in der Pulsapparatur (Tabellen 40 und 41). Das Edukt ist jeweils unterstrichen.

							CH ₄
	<u>96</u>				1		27
<u>116</u>					1		45
				<u>55</u>	5	1	43
					<u>1</u> a)		
		<u>247</u>				1	109
			<u>18</u>		2	1	24

a) Mit Benzol erfolgte keine Reaktion, Umsatz ca. 50 %.

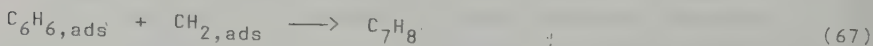
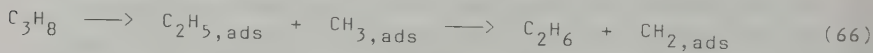
stoff über längere Zeit und bei höheren Temperaturen (bis 500 °C) aufrecht erhalten wird. Es besteht deshalb die Möglichkeit, daß während einer Reaktion auch durch das eingesetzte Substrat auf der Oberfläche C-Bausteine entstehen, die dann mit noch nicht umgewandeltem Substrat reagieren. Die Reaktion wäre dann einer Homologisierung oder Disproportionierung ähnlich. Bei 300 °C sollte außerdem die Aromatisierung eine Rolle spielen.

Unter diesen Voraussetzungen könnte ein mechanistischer Vorschlag folgendermaßen aussehen:

a) Durch die Vorbehandlung des Katalysators und während der Reaktion entstehen aus Methan bzw. dem Substrat auf der Katalysatoroberfläche Kohlenstoff-Fragmente C_xH_y (x ≥ 1, y ≥ 0). Über Hydrogenolysereaktionen und schrittweise Dehydrierung resultiert letztendlich Kohlenstoff, wobei als C₁-Baustein CH_{2,ads} reaktiv sein sollte. Diese Ansicht wird

auch von anderen Autoren bei Umsetzung (Aromatisierung und Homologisierung von C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen, Zersetzung von Methan) an Nickel-¹⁵⁸⁾, Eisen-¹⁵⁹⁾, Kobalt-¹³⁵⁾ und anderen Katalysatoren¹⁶⁰⁾ vertreten. Beispiele für Methylenliganden bzw. entsprechende Zwischenstufen an homogenen Metallkomplexen sind ebenfalls bekannt, (s. Kap. 2.2.3.).

Die Gewichtszunahme durch Kohlenstoffablagerung bei der Hydrogenolyse von Propan konnte z.B. mit Hilfe einer sehr empfindlichen Waage an einem Nickel/Siliziumdioxidkatalysator nachgewiesen werden¹⁶¹⁾. Der Katalysator wurde in diesem Fall mit Wasserstoff reduziert. Bemerkenswert ist hier, daß als Hydrogenolyseprodukt ausschließlich Methan auftrat, solange adsorbierter Wasserstoff vorhanden war. Danach fand man nur Ethan. Arbeitete man bei 200 °C (Pulsapparatur) und setzte ein Gemisch aus Propan und Benzol ein, so erhielt man als zusätzliches Produkt Toluol. Dieses Ergebnis deutete auf die Existenz von $CH_{2,ads}$ -Einheiten hin. In Gleichung 66 und 67 ist ein plausibler Vorschlag der Autoren für die Bildung von Ethan und Toluol dargestellt, wobei mechanistische Einzelheiten nicht prä-



sentiert werden.

b) Bei der Formulierung der Reaktion von Cyclopenten mit CH_x -Fragmenten gibt es mehrere Möglichkeiten. Primär wird das Cycloolefin über die π -Bindung adsorbiert. Geht man davon aus, daß im weiteren Verlauf der dissoziativen Adsorption der Ring geöffnet wird (Schema 14, Zweig A), so erhält man 38

(bzw. 38'), aus dem durch Addition einer CH_2 -Einheit 39 resultiert. Diese Reaktionsfolge ist die Umkehrung einer Hydrogenolyse, wobei der Eigenschaft des Nickels Rechnung getragen wird, bevorzugt terminale C-Atome abzuspalten ²²⁾. Durch 1,6-Ringschluß und dehydrierende Desorption von 40 erhält man Benzol. Konkurrenzreaktion wäre der 1,5-Ringschluß, der aber beim Arbeiten in Methanatmosphäre (Wasserstoffunterschuß) nicht wahrscheinlich ist ¹⁵⁸⁾.

Zweig B zeigt den möglichen Reaktionsverlauf in Anlehnung an einen Vorschlag zur Hydrogenolyse von Garin und Gault ¹⁶²⁾, wobei das terminale Ende an einer Metallposition fixiert wird, an der gleichzeitig ein CH_2 -Fragment adsorbiert ist, 42. Man geht dabei von der 1,1,5-triadsorbierten Spezies 41 aus und gelangt über einen Metallazyklus 43 zu 40, das wie oben beschrieben weiterreagieren kann.

Geht man davon aus, daß Cyclopenten in der Form eines adsorbierten Olefins reagiert, so erhält man die Zweige C und D (Schema 15). Bei der Variante C in Anlehnung an Garin und Gault wird angenommen, daß die Doppelbindung und das CH_2 -Fragment am selben Metallzentrum lokalisiert sind, 44. Über den Metallazyklus 45 und Ringerweiterung in 46 kommt man zu 47, aus dem durch dehydrierende Desorption Benzol entstehen kann. Die Spezies der Reaktionsfolge 45 bis 47 wurden in der Literatur vorgeschlagen ¹⁶²⁾, um die Aromatisierung von verschiedenen C_6 bis C_8 -Alkanen über 1,5-Ringschluß, Ringerweiterung und dehydrierende Desorption zu erklären. Diese Untersuchungen mit Hilfe von ^{13}C -markierten Substanzen wurden hauptsächlich an Platinsystemen durchgeführt, im Prinzip sollten die Ergebnisse auch auf Nickel als Ka-

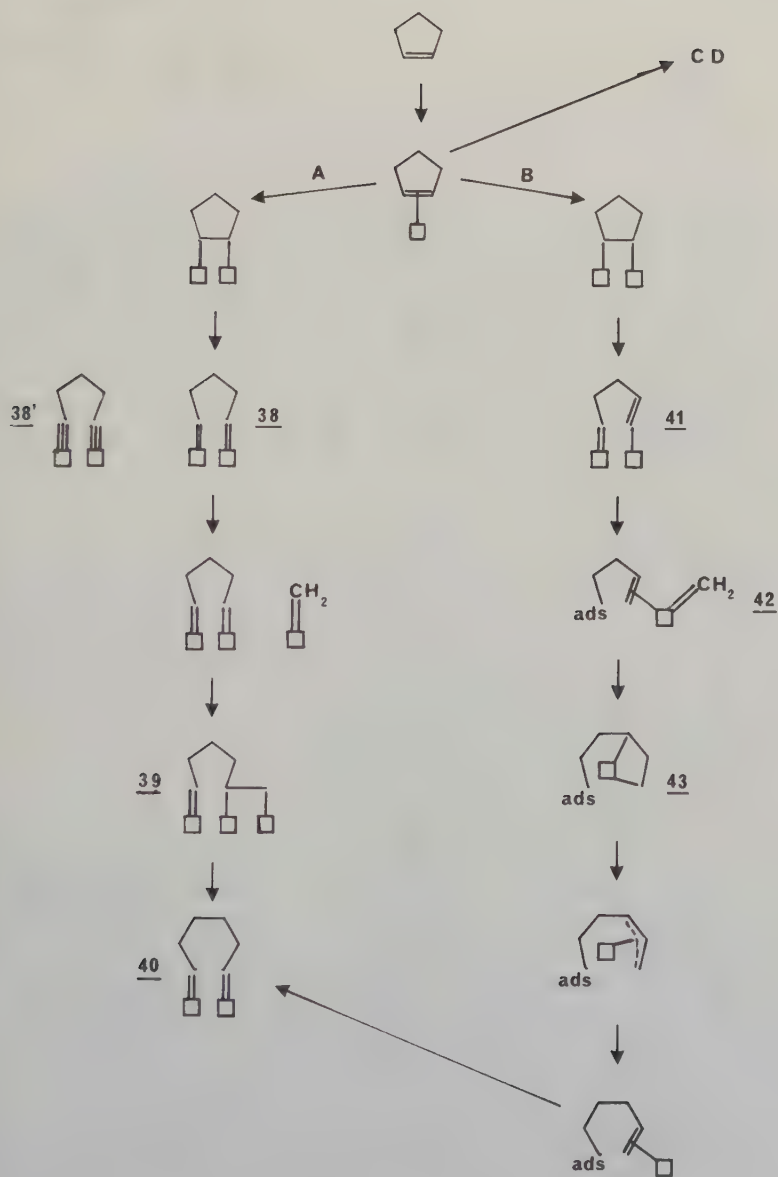
talysatormetall übertragbar sein. Sárkány et al. beschreibt bei der Dehydrozyklisierung von verzweigten C_6 und C_7 -Alkanen an verschiedenen Nickel- und Kobalt-Trägerkatalysatoren ebenfalls Spezies wie 42 und 44, um die Addition bzw. Abstraktion von CH_x -Einheiten zu erklären ¹⁵⁸).

Eine prinzipiell mögliche Form, die auch aus 45 entstehen könnte, wäre 46'. Sie ist aber unwahrscheinlich, weil bei der Desorption daraus ein aliphatischer Kohlenwasserstoff entstehen würde, was bei unserem System nicht gefunden wird.

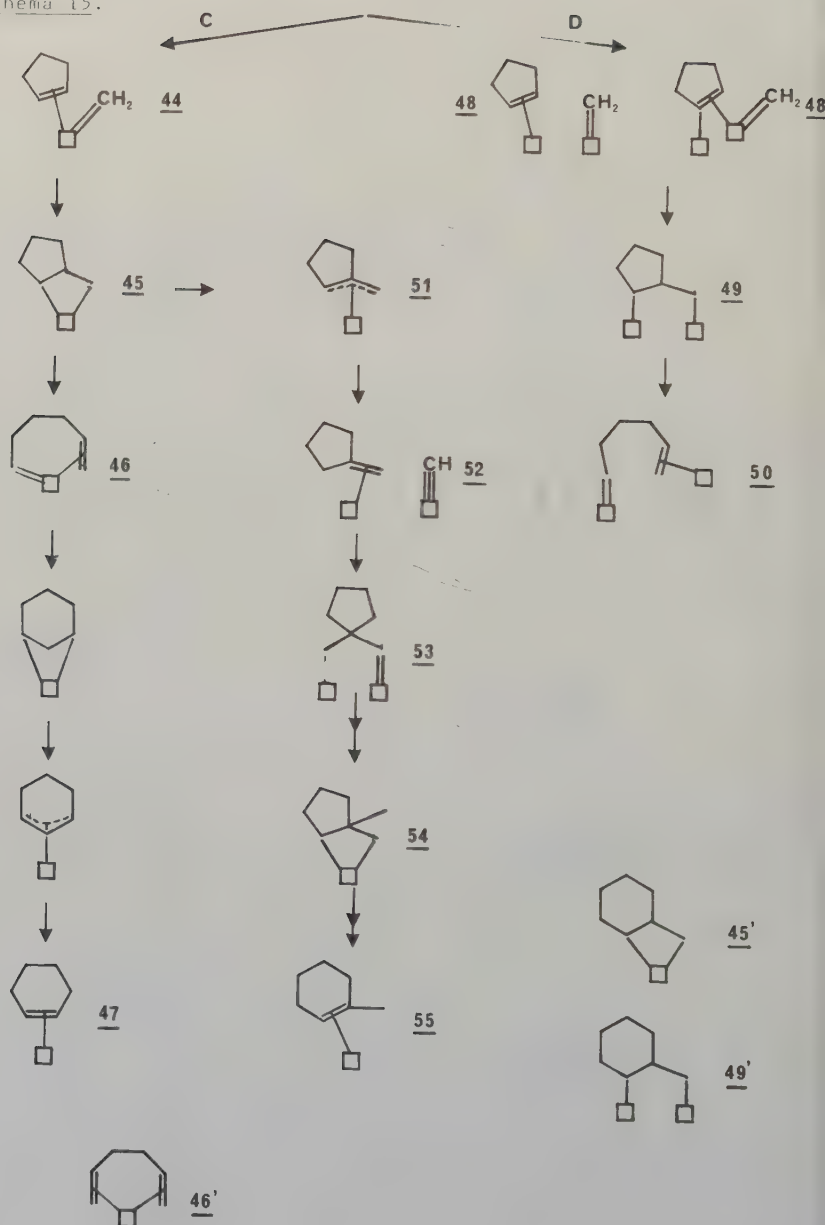
Der Zweig D in Schema 15 zeigt ein analoges Reaktionsschema zu C, mit dem Unterschied, daß hier Cyclopenten und das C-Fragment an verschiedenen Metallzentren adsorbiert sind. Bei 48 addiert man formal eine Methyleneneinheit, die Spezies 48' wird von Anderson und Avery bei der Hydrogenolyse und Isomerisierung von verzweigten Alkanen formuliert ¹⁶²). Beide Formen führen über 49 zu 50, das über 40 (Schema 14) zu Benzol abreagieren kann.

Die Bildung von Toluol kann nach dem gleichen Muster wie die Aufbaureaktion in Schema 14 und 15 erklärt werden. Als Startmolekül ist 40, Schema 14 geeignet. Aus der resultierenden C_7 -Spezies entsteht nach 1,6-Ringschluß und dehydrierender Desorption Toluol. Geht man von 47, Schema 15 aus und wiederholt die analogen Schritte, so erhält man 45' bzw. 49' und mit anschließender Desorption Toluol. Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von 52 mit einer carbidisch gebundenen Einheit nach Leclercq und Maurel ¹⁶²), die über 53 und den Metallazyklus 54 unter analogen Schritten (45 bis 47) zu 55 führt, das als Toluol desorbiert werden kann.

Schema 14.



Schema 15.



Eine genauere Spezifizierung des Reaktionsmechanismus ist nicht möglich, weil die Oberflächenbeschaffenheit unseres Katalysators nicht exakt beschrieben werden kann. In Schema 14 und 15 könnte man z.B. auch die Adsorption von mehreren Atomen eines Moleküls formulieren. Wenn die Metалldispersion bekannt wäre, könnte man abhängig von der Teilchengröße einen zyklischen oder bond-shift Mechanismus diskutieren. Aufgrund der Zusammensetzung muß man weiterhin berücksichtigen, daß sich das System Nickel-Siliziumdioxid bifunktionell verhalten kann. Das heißt, der Isomerisierungsschritt von (Methylcyclopentan)_{ads} - 45 oder 49 - zu (Cyclohexan)_{ads} könnte auch am Trägermaterial über kationische Zwischenstufen ablaufen, wie es für das ebenfalls bifunktionelle System (Pt/SiO₂/Al₂O₃) beschrieben wird ¹⁶³).

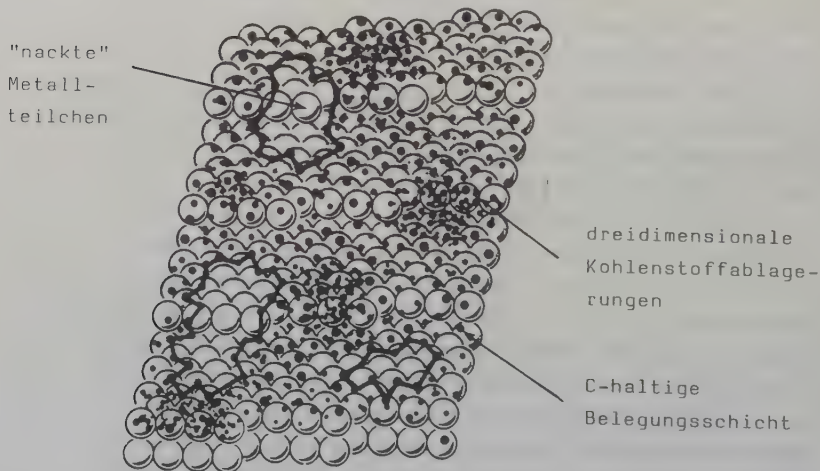
Die Frage nach der Beteiligung von Kohlenstoffablagerungen am Reaktionsgeschehen läßt sich dahingehend beantworten, daß sie

- zu einem gewissen Teil als Quelle für reaktive C₁-Bausteine verantwortlich sind;
- als Wasserstoffspeicher dehydrierte Spezies zu hydrieren vermögen und umgekehrt (für die Desorption);
- und daß der restliche Anteil als irreversibel gebundene Fragmente und amorpher Kohlenstoff eine Desaktivierung des Katalysators bewirkt.

Als anschauliches Modell sei auf die Darstellung des "funktionsfähigen Katalysators" hingewiesen, Abb. 21, das von Somorjai et al. für eine Platinoberfläche entwickelt wurde ¹⁶⁴). Es wird angenommen, daß Kohlenwasserstoffe z.B. an exponierten, freien Metallteilchen auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden. Die einzelnen Reaktionen können dann je nach Typ an diesen Metallinseln (entsprechend bei Einkristallen an Flächen, Ecken, Kanten usw.) oder auch an solchen Stellen ablaufen, die schon mit einer ein- oder mehrmolekularen C_xH_y-Schicht bedeckt sind. Durch Diffusion zu

wasserstoffreichen "Kohlenstoffablagerungen" können anschließend die Edukt- bzw. Produktfragmente wieder hydriert und desorbiert werden. Die Dehydrierung von Cyclohexan an Platin Einkristallen läuft z.B. über zwei Schritte ab und ist abhängig von der jeweiligen Kristallfläche ¹⁶⁵⁾. Der erste Schritt zum Cyclohexen ist langsam, im zweiten Schritt erhält man dann Benzol. Die gesamten Vorgänge hängen vom Druck, der Temperatur, dem Katalysatormetall, dem Trägermaterial, vom Substrat und vom Trägergas ab und bilden ein kompliziertes Gebilde von Gleichgewichtssystemen.

Abbildung 21. Modell einer Katalysatoroberfläche ¹⁶⁴⁾.



Die Tatsache, daß bei Verwendung von Methan anstelle von anderen Gasen, speziell von Wasserstoff, die Selektivität zur Bildung von C_{n+1} -Aufbauprodukten eindeutig erhöht wird, könnte damit erklärt werden, daß reaktive C_xH_y -Einheiten bei Verwendung von Methan eine längere Lebensdauer haben, bevor sie desorbiert oder zu unreaktiven Teilchen umgewandelt werden. Wasserstoff dagegen wird stärker adsorbiert und verdrängt die "Verunreinigungen" von der Oberfläche, (z.B. durch Desorption als Methan). Dieser Effekt ist, wie schon erwähnt, normalerweise erwünscht, um einen "sauberen" Katalysator zu haben. Wie man an den relativ geringen Ausbeuten bei unseren Methan-Systemen sieht, ist also die sog. "coke-formation" der limitierende Faktor.

5. Versuche zur präparativen Anwendung

Außer Cyclopenten wurden noch eine Reihe anderer Kohlenwasserstoffe an einem optimierten Nickel/Siliziumdioxid-katalysator (10.8 % Ni) umgesetzt, um die präparative Anwendbarkeit zu prüfen. Die Versuche wurden im normalen Flußreaktor aus 3.1.1.1. durchgeführt. Die im Einzelnen verwendeten Reduktions- und Reaktionsbedingungen waren folgende:

Methode A: Die Reduktion und die Reaktion erfolgten mit Methan als Gas.

Methode B: Die Katalysatoren wurden mit Wasserstoff reduziert, als Reaktionsträgergas wurde Methan verwendet.

Methode C: Die Reduktion erfolgte mit Methan, die Reaktion wurde unter vermindertem Druck ohne Trägergas durchgeführt (100 mm Hg).

Methode D: Die Reduktion erfolgte mit Wasserstoff, die Reaktion wurde wie in C durchgeführt.

Die Ergebnisse mit C_5 - und C_6 -Cycloalkanen und Cycloalkenen wurden schon in Abschnitt 4, S. 125 diskutiert.

C_7 - Cyclokohlenwasserstoffe

Während bei den C_5 - und C_6 -Verbindungen ein gewisser Prozentsatz an C_{n+1} - bzw. C_{n+2} -Aufbauprodukten entstand, so scheint bei den C_7 -Homologen hauptsächlich Aromatisierung und Hydrogenolyse zum Toluol bzw. Benzol abzulaufen, (Versuch 1,2,5,6,9-12 in Tabelle 43). Unter vermindertem Druck findet man auch die isomerisierten Produkte, Methylcyclohexene, und dehydrierte Spezies (Versuch 3,7,8,9). C_8 -Aufbauprodukte sind außer beim Cycloheptan (Versuch 3) nur in sehr geringen Mengen zu finden. Für die Umsätze läßt sich keine bestimmte Richtung erkennen, Cyclohepten und Cycloheptatrien sind reaktiver als Cycloheptan.

Cycloalkohole

Die Cycloalkohole sollten nach thermodynamischen Berechnungen bezüglich dem Ersatz der funktionellen Gruppe durch Methyl reaktiv genug sein. Wie in Tabelle 44 dargestellt ist, findet als Hauptreaktion nur die Eliminierung von Wasser zum entsprechenden Cycloalkan statt, bei Cycloheptanol außerdem auch in größerem Umfang die Defunktionalisierung und Isomerisierung zu Methylcyclohexen.

Unter vermindertem Druck entstehen in Versuch 3, 7 und 12 auch die vom Substrat abgeleiteten Cycloalkanone, ein Hinweis, daß hier im Vergleich zum Arbeiten unter Normaldruck die Reaktion nicht so vollständig abläuft. Dies wird

auch bei allen anderen Substraten beobachtet. Es ist noch darauf hinzuweisen, daß die Selektivität zur Wasserbildung nicht einheitlich erfolgt, der Umsatz dagegen ist bis auf eine Ausnahme (Versuch 4) 100%ig.

1-Alkene

Bei den 1-Alkenen zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Cycloalkoholen: Die Hauptreaktion ist nicht die Kettenverlängerung um eine C-Einheit, sondern die Isomerisierung der Doppelbindung, besonders bei C_6 und C_7 . Unter vermindertem Druck sind es die einzigen Produkte, außer gasförmigen Hydrogenolyseprodukten. 1-Penten zeigt noch einen knapp 5%igen Anteil an Aufbauprodukten (C_6 und C_7 , Versuch 1, Tabelle 45), während dieser bei den anderen Substraten noch kleiner ist. C_8 -Aufbauprodukte aus Hepten bewegen sich ebenfalls unterhalb der 2%-Grenze (Versuch 10). Die Umsätze betragen unter Normaldruck fast 100 %, unter vermindertem Druck gehen sie auf 60-80 % zurück.

Aromaten

Aromatische Substrate zeigen bei Normaldruck keine besonders große Reaktivität, unter vermindertem Druck entstehen bei $-78^\circ C$ Kühlfalltemperatur nur gasförmige Produkte. Der Trend zur erhöhten Hydrogenolyseaktivität bei Methanreduktion ist hier der gleiche, wie er schon bei C_5 - und C_6 -Cycloverbindungen in Tabellen 37 und 38, Seite 126, beobachtet wurde (Ausnahme Chlorbenzol, Tabelle 46, Versuch 12).

Unter Normaldruck findet hauptsächlich Hydrogenolyse bzw. Defunktionalisierung zum Benzol statt, Aufbauprodukte sind in größeren Mengen nicht nachzuweisen. Im Fall von

Benzol und Dichlorbenzol liegen sie unter 5 % Ausbeute, bei den anderen beiden Substraten sind es nur Spuren.

Methylcycloalkane

Verglichen mit den Cycloalkenen und Cycloalkanen gleicher Kohlenstoffanzahl sind die Umsätze bei Methylcyclopentan und Methylcyclohexan geringer, in beiden Fällen ist die Reaktivität des C_6 -Substrates am größten. Die treibende Kraft dürfte hier die Aromatisierung zu Benzol sein.

Bei beiden Methylcycloalkanen ist die Hauptreaktion die Isomerisierung zu Benzol und Toluol (Tabelle 47, Versuch 1,2,6-8), unter vermindertem Druck findet man bei Methylcyclohexan auch Dehydrierung zu Methylcyclohexen, (Versuch 7,8). Als C_7 -Aufbauprodukt ist Toluol nachzuweisen, der Anteil an C_8 als Dimethylcyclohexan liegt unter 1 %, (Versuch 1,2 bzw. 5,6).

Zusätzliche Substrate

Bei 1-Methylcyclopenten-1 wird als C_7 -Aufbauprodukt Toluol gefunden, neben hydriertem und aromatisiertem Ausgangsmaterial. Versuche mit Wasserstoffreduktion wurden hier nicht durchgeführt, (Versuch 12, Tabelle 47).

Bei Cyclopentadien kann man einen sehr hohen Hydrogenolyseanteil feststellen. Bei Umsätzen von über 80 % sind deshalb kaum flüssige Produkte nachweisbar. Die Neigung zur Selbstpolymerisation und Zersetzung ergab auch bei früheren Versuchen mit Zeolithkatalysatoren keine positiven Ergebnisse, (Versuch 9-11, Tabelle 47).

Bei Methylen-cyclopentan ist die Hauptreaktion die Isomerisierung zu 1-Methylcyclopenten-1, da die exozyklische Doppelbindung ungünstig ist. Als C_7 -Aufbauprodukt entsteht Toluol. Weitere Nebenprodukte entstehen durch Ring-

öffnung (nC_6) und Hydrierung des umgelagerten Methylcyclopentens zum Methylcyclopentan (Versuch 13, Tabelle 47).

Diskussion

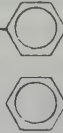
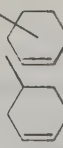
Die Bedingungen bei der präparativen Anwendung einer Reaktion sind a) eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute und b) eine große Selektivität bezüglich des gewünschten Produktes ohne Nebenprodukte.

Für die von uns getesteten Substrate (C_5 - C_7) ist in Gegenwart von Methan und eines heterogenen Nickelkatalysators in den meisten Fällen keine selektive Aufbaureaktion zu C_{n+1} (bzw. C_{n+2})-Produkten festzustellen. Neben der Umwandlung in Substratisomere findet man im wesentlichen noch Hydrierung, Hydrogenolyse zu gasförmigen Produkten und Aromatisierung. Während man bei den C_5 - und C_6 -Substraten einen gewissen Anteil an Aufbauprodukten im Sinn der Themastellung nachweisen kann, ist dies bei C_7 kaum der Fall. Bei 300 °C scheint an unseren Systemen die Umwandlung in aromatische Produkte die Haupttriebkraft zu sein. Der gezielte Einbau von C_1 -Bausteinen, die auf der Katalysatoroberfläche eindeutig vorhanden sind und nachgewiesen werden konnten, findet nicht im erwarteten Umfang und mit genügend hoher Selektivität statt. Ein zusätzliches Problem stellen die Kohlenstoffablagerungen dar, die im Lauf einer Reaktion die Aktivität des Katalysators kontinuierlich herabsetzen.

Tabelle 43

Umsetzung von C₇-Cyclo-Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen,

Reaktionstemperatur 300 °C. Reaktionsbedingungen A-D für Tabellen 43 bis 47 s. S. 148.

Versuch	Substrat	Produktselektivität %				Umsatz %	Reaktions-Bedingungen
					CH ₃ CHD ^{a)}	C ₈ H ₁₀ ^{b)}	C ₈ H ₁₄ ^{c)}
1	Cyclopentan	37.1	19.1	-	-	-	-
2		28.6	33.7	-	-	-	-
3		6.1	-	-	16.8	9.4	< 0.1
4		keine flüssigen Produkte					17.1
5	Cycloheptan	6.8	19.5	1.7	-	-	-
6		2.0	3.6	0.1	-	-	-
7		2.2	1.3	5.1	17.0	41.3	4.9
8		2.5	11.8	-	30.4	28.6	19.1
9	Cyclohepta-	13.4	46.1	-	-	5.1	-
10	trien	10.7	13.9	-	< 1	-	2.3
11		6.9	10.5	-	-	-	C ₇ H ₆ ^{d)}
12		25	47	-	-	-	< 1

a) Cycloheptadien b) Xylol. c) Analyse mit GC-MS, die Struktur konnte nicht eindeutig zugeordnet werden d) Benzaldehyd.

Tabelle 44 Umsetzung von Cycloalkoholen unter verschiedenen Bedingungen,

Reaktionstemperatur 300 °C.

- 154 -

Versuch	Substrat	 	Produktselektivität % CO a) CA b)		$C_8H_{10}^{c)}$	C-on ^{d)}	ECp ^{e)}	H_2O	Umsatz %	Reaktions-Bedingungen		
1	Cyclopentanol	0.6	-	9.1	+	f)	-	-	17.8	100	A	
2		6.4	2.1	26.6	4.5		-	-	23.1	100	B	
3		-	-	41.0	-		-	40.1	23.1	100	C	
4		-	-	32.4	-		-	-	-	32.4	D	
5	Cyclohexanol	27.1	1.3	38.1	1.3		-	-	16.6	100	A	
6		28.6	2.9	-	2.1		-	-	0.3	100	B	
7		5.1	< 1	34.1	-		8.2	10.3	13.4	100	C	
8		10.7	-	43.6	-		-	-	33.8	100	B	
9	Cycloheptanol	6.2	11.9	5.0	1.9		23.5	-	+	g)	A	
10		1.2	0.8	33.9	2.1		12.9	4.2	+	g)	B	
11		+	< 1	30.9	< 1		8.2	-	+	g)	C	
12		+	3.6	61.9	-		27.2	< 1	1.4	1.3	+	D

a) Cycloolefin durch H_2O -Abspaltung aus dem Substrat. b) Defunktionalisiertes Substrat.

c) Xylol. d) Cycloalkanon abgeleitet vom Substrat. e) Ethylcyclopenten. f) Spuren.

g) nicht quantitativ bestimmt (FID-Detektor). h) Gehalt im GC durch Lösungsmittel verfälscht.

Tabelle 45 Umsetzung von 1-Alkenen unter verschiedenen Bedingungen,
Reaktionstemperatur 300 °C.

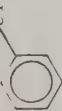
Versuch	Substrat	Produktselektivität %					Umsatz				Reaktions- Bedingungen
			nC ₅	nC ₆	nC ₇	Iso ^{a)}	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₀	b) C ₈	c) C ₇ H ₁₂	
1	n-Penten-1	4.1	4.5	42.3	3.0	-	9.5	-	-	-	100 A
2		2.2	3.3	10.7	-	-	-	-	-	-	100 B
3		-	-	-	-	-	66.5	-	-	-	59.7 C
4		-	-	-	-	-	27.1	-	-	-	75.7 D
5	n-Hexen-1	1.7	1.7	-	62.9	0.4	8.1	-	-	-	100 A
6		1.5	1.1	-	-	-	79.2	-	< 1	-	99.3 B
7		-	-	-	-	-	80.9	-	-	-	56.0 C
8		-	-	-	-	-	83.4	-	-	-	67.1 D
9	n-Hepten-1	1.7	3.5	-	1.6	32.2	33.2	0.9 	-	-	100 A
10		1.8	1.9	28.4(C ₇ H ₁₄)	19.2	33.3	1.2	1.0	1.7	1.2	99 B
11		-	-	-	-	-	80.6	-	-	-	76.1 C
12		-	-	-	-	-	91.2	-	-	-	78.2 D

a) Doppelbindungsisomere des Substrats.

b) Xylol.

c) im GC/MS nicht eindeutig zuzuordnen.

Tabelle 46 Umsetzung von Aromaten unter verschiedenen Bedingungen,
Reaktionstemperatur 300 °C.

Versuch	Substrat	Produktselektivität %   C ₈ H ₁₀ a)		Umsatz %	Reaktions- Bedingungen
1	Benzol	-	80.4	-	8.5 A
2		-	4.0	-	48.6 B
3		keine flüssigen Produkte			34.4 C
4		keine flüssigen Produkte			17.1 D
5	Toluol	49.5	-	+	21.8 A
6		11.6	-	+	72.6 B
7		keine flüssigen Produkte			1.5 C
8		keine flüssigen Produkte			< 1 D
9	1-Chlorbenzol	98.6	+	-	26.6 A
10		17.9	-	-	80.4 B
11		< 1	< 1		18.6 C
12		keine flüssigen Produkte			33.9 D
13	1,2-Dichlorbenzol	23.4	< 1	7.5 4.1	52.0 A
14		17.5	< 0.1	- 9.2	85.1 B
15		keine flüssigen Produkte			80.1 C
16		keine flüssigen Produkte			19.2 D

a) xylol

Tabelle 47

Umsetzung verschiedener Substrate unter verschiedenen Bedingungen,
Reaktionstemperatur 300 °C.

Versuch	Substrat	Produktselektivität %			Umsatz %	Reaktions-Bedingungen
		 DMC a)	 MCP b)	 nC ₆ c)		
1	Methylcyclopentan	20.0	17.0	-	-	A
2		7.7	8.5	-	-	B
3		-	-	-	-	C
4		keine flüssigen Produkte	+	-	-	D
5	Methylcyclohexan	35.6	34.0	< 1	-	A
6		37.9	55.5	< 1	-	B
7		+	9.3	+	12.2	C
8		-	26.9	-	35.9	D
9	Cyclopentadien	2.2	~1	2.3	< 1	B
10		keine flüssigen Produkte				C
11		keine flüssigen Produkte				D
12	1-Methylcyclopenten-1	8.3	12.6	-	22.4	A
13	Methylen-cyclopentan	1.9	3.8	-	65.0	A

a) Dimethylcyclohexan b) Methylcyclopentan c) n-Hexan d) Methylcyclopenten

6. Entwicklung eines Plasmareaktors und Umsetzung von Kohlenwasserstoffen.

Neben den Reaktionen von Methan mit Kohlenwasserstoffen an heterogenen Katalysatoren sollte in der vorliegenden Arbeit versucht werden, Methan unter Plasmabedingungen zu aktivieren und zur Reaktion mit organischen Substraten zu bringen. Auf ähnlichen Gebieten der präparativen Chemie findet hier vor allem das elektrische Plasma vermehrt Anwendung^{166,167)}: Isomerisierung, Eliminierung, Zyklisierung, Kondensationen, mehrstufige Reaktionen und Generierung aktiver Spezies. Weiterhin setzt man stille elektrische Entladungen bei der Ozon-Synthese, Propen-Oxidation, Umsetzung von CO_2/CO , Synthese hochendothermer anorganischer Verbindungen, zur Aktivierung von Polymeroberflächen, sowie zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen ein⁵⁷⁾. Erste Versuche zur plasmachemischen Umsetzung von Methan wurden schon in den 30iger Jahren durchgeführt, wobei als Hauptprodukt Ethen und Ethin gefunden wurden^{168,169)}. Aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen erhielt man Blausäure.

Einführung

Führt man einem Gas Energie zu, dann erhält man ein Plasma: Es entstehen Ionen, Radikale, angeregte Spezies und Neutralteilchen, die untereinander oder miteinander reagieren und plasmaspezifische Reaktionen eingehen können.



Je nach Art der Energiezuführung kann man folgende Plasmen unterscheiden ¹⁷⁰⁾:

Elektrisches Plasma - Energiezufuhr durch beschleunigte Elektronen.

Flammenplasma - externe Heizung bzw. in der Flammenzone von Brenngasen (z.B. Bunsenbrenner, Explosionen).

Stoßwellenplasma - Energiezufuhr durch adiabatische Erhitzung eines Systems.

Strahleninduziertes Plasma - Energiezufuhr durch energiereiche Strahlung (UV, Röntgen, γ ; $\lambda < 10^{-5}$ cm) bzw. Teilchenstrahlung ($E > 10$ eV).

Laserinduziertes Plasma - Energiezufuhr durch Laserbestrahlung.

In der organischen Chemie setzt man hauptsächlich das elektrische Plasma ein, das sich in zwei Teilbereiche aufgliedert:

a) Thermisches Plasma - Hier werden Reaktionen durch die hohen Temperaturen aller Teilchen ausgelöst. Die Temperaturen erreicht man auf elektrischem Weg, z.B. in einem elektrischen Lichtbogen oder in einem Plasmastrahl. Der Vorgang wird deshalb auch "Plasmapyrolyse" genannt - in Anlehnung an die normale Pyrolyse, bei der die hohen Temperaturen durch externe Energiezuführung erzeugt werden, ("Heißes Plasma").

b) Nichtthermisches Plasma - Hier werden Reaktionen durch mehr oder weniger schnelle Elektronen ausgelöst (Energieabhängigkeit der Elektronen vom elektrischen Feld). Man spricht hier im Gegensatz zum thermischen "heißen Plasma" von einem "kalten Plasma", weil die tatsächliche Temperatur des Gases von der Neutralgastemperatur bestimmt wird. Diese kann bis zu einige 100 K betragen, die

Elektronentemperatur dagegen 10^5 bis 10^6 K.

Weil organische Substanzen bei höheren Temperaturen nicht stabil sind, arbeitet man im nichtthermischen Bereich. Hier kann unter milden Bedingungen bei vermindertem Druck die nötige Reaktions- oder Aktivierungsenergie durch schnelle Elektronen bereitgestellt werden, ohne daß man das ganze System aufheizen muß. Durch folgende Punkte läßt sich der Begriff "Plasma" genauer definieren:

- a) Ein Plasma entsteht, wenn man einem normalen Gas Energie zuführt.
- b) Ein Plasma weist einen erhöhten Gehalt an Ladungsträgern auf, verglichen mit einem normalen Gas. Es leitet z.B. den Strom, baut ein Magnetfeld auf, oder emittiert elektromagnetische Strahlung.
- c) Innerhalb eines Plasmas herrscht Quasineutralität, d.h. die Anzahl der positiven und negativen Ladungsträger pro Volumeneinheit ist gleich.
- d) Es erfolgt die Ausbildung von Gleichgewichtszuständen, besonders bei der Ladungsträgerbildung und Rekombination.
- e) Es existieren Gleichgewichts- und Energieverteilungsfunktionen der Plasmabestandteile und damit die Möglichkeit der Charakterisierung des Plasmas durch Temperaturen.

Dieser letzte Punkt ist wichtig für die theoretische Behandlung der Vorgänge im Plasma. Die Problematik ist folgende: Für den Fall eines normalen Gas nimmt man im Idealzustand an, daß im thermischen Gleichgewichtszustand alle Teilchen gleich sind und gleiche Energie haben. Man kann dann die Gesetze der statistischen Thermodynamik an-

wenden. Wollte man diese Gesetze auch auf ein Plasma-Gas anwenden, dann müßte man ebenfalls thermisches Gleichgewicht voraussetzen. Dies ist annähernd nur beim thermischen Plasma gegeben, wobei die Teilchen aber unterschiedlich sind (Ionen, Radikale, Elektronen usw.). Im nichtthermischen Plasma ist eindeutig auch die Energie nicht dieselbe ("Ungleichgewichtsplasma"). Als Folgerung ergibt sich, daß vor allem im Fall des "kalten Plasmas" die normalen Gesetze der statistischen Thermodynamik nicht anwendbar sind.

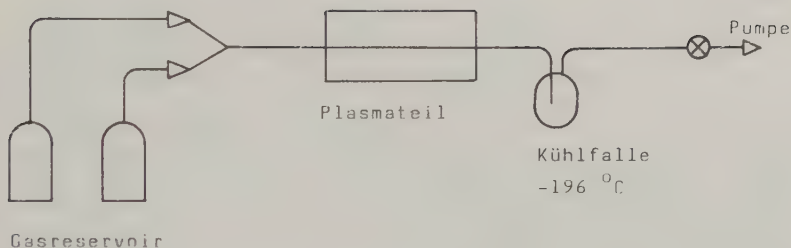
Aus Übersichtsgründen sollen an dieser Stelle die möglichen Formen von nichtthermischen, elektrischen Entladungen vorgestellt werden:

- Glimm-Entladung
- Bogen-Entladung
- Corona-Entladung
- Funken-Entladung
- Hochfrequenz-Entladung
- Mikrowellen-Entladung
- Fackel-Entladung
- Hohlkathoden-Entladung

Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in einem Hochfrequenz-Plasma.

Für unsere Arbeiten mit Methan und verschiedenen Kohlenwasserstoffen setzten wir einen Hochfrequenzplasmagenerator (13.5 MHz) mit kapazitiver Kopplung an das Reaktionsgefäß ein. Schema 16 (zu Abbildung 40, S. 215) zeigt ein Bild der Apparatur, die genaue Beschreibung des Plasmateils und der einzelnen Reaktionsbedingungen ist im experimentellen Teil S. 214 enthalten.

Schema 16.



Die folgenden Versuche wurden im Bereich von 5-21 Watt Hochfrequenzleistung und 0.1-0.5 Torr Gasdruck durchgeführt. Die Analyse der Produkte erfolgte gaschromatographisch.

1) Methan

Bei der Umsetzung von Methan allein setzte sich das Produktgas aus

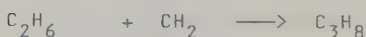
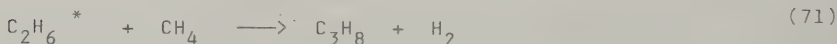
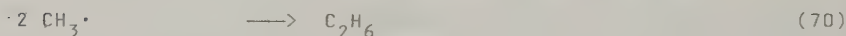
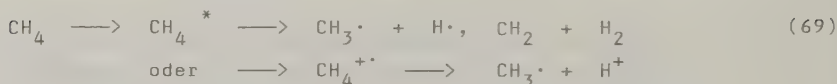
Methan (88.5 %)

Ethan (8.5 %)

Propan (0.9 %)

zusammen, der Restanteil waren geringe Mengen an höheren Produkten. Außerdem entstand hier und bei allen anderen Versuchen ein bräunliches Polymer, das die Innenseite der Reaktionsapparatur bedeckte, die Reaktion selbst aber nicht merklich beeinflusste. Die Bildung von Produkten erfolgt durch Kombination von Radikal- bzw. Radikalion-Fragmenten, die primär durch Stoßkontakt mit beschleunigten Elektronen entstehen und von den jeweiligen Plasmabe-

dingungen abhängen. Die Formulierung könnte folgendermaßen aussehen ^{57,171}):



2) Ethan

Die Gaszusammensetzung bei der Umsetzung von Ethan ist folgende: Ethan (91.8), Ethen (2.0), Propan (3.0), Propen (1.5), C₄-Kohlenwasserstoff (1.5). Das Hauptprodukt ist Propan. Erhöht man die effektive Plasmaleistung auf das 5-fache, dann steigt dieser Anteil auf Kosten der übrigen Produkte weiter auf 10.3 %. Methan wurde nicht nachgewiesen. Bei der verwendeten Analysenmethode werden Wasserstoff und geringe Mengen Methan nicht quantitativ erfaßt und deshalb bei der Auswertung nicht mit einbezogen.

3) n-Hexan und Benzol

Bei der Umsetzung von n-Hexan entstanden keine Produkte außer Methan (55 %) und Ethan (45 %).

Ebenso erfolgte mit Benzol kaum Umsetzung. Im Kondensat betrug der Anteil 92-96 %, bei der unselektiven Re-

aktion war Toluol mit 0.2-0.6 % nachzuweisen. Als gasförmiges Produkt entstand nur Methan.

Die Verwendung von Benzol und Methan im Verhältnis 1:1 brachte keine Verbesserung der Produktverteilung: Der Benzolanteil im Kondensat ging auf ca. 90 % zurück, der Toluolanteil lag ebenfalls wieder unter 1 %.

4) Cyclopenten und Methan

Erste Versuche mit einem Gemisch aus Cyclopenten und Methan ergaben keine einfache Reaktion zu C_6 - bzw. C_7 -Aufbauprodukten, wie man sie durch Reaktion von Methyl- oder anderen C_1 -Radikalen mit dem Olefin erwarten könnte. Es erfolgte eine unselektive Reaktion zu einer Vielzahl von Komponenten (s. Abbildung 23). Offensichtlich reagierte hauptsächlich Cyclopenten allein, da es leichter zu spalten ist als Methan. Daraufhin wurde die Apparatur so modifiziert, daß man die Komponenten auch nach der Plasmazone einspeisen konnte, um so die Eigenreaktion zu verhindern. Anschließend wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt:

- a) Einspeisung von Cyclopenten allein vor der Plasmazone.
- b) Einspeisung von Cyclopenten allein nach der Plasmazone.
- c) Gleichzeitige Einspeisung von Methan vor und von Cyclopenten nach der Plasmazone.

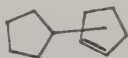
Auf diese Art und Weise sollte erreicht werden, daß nur das Methan angeregt wird und anschließend mit Cyclopenten als Abfangreagens reagiert.

Die Auswertung zeigte, daß bei a) dieselbe unselektive Reaktion erfolgte, wie mit Methan zusammen, allerdings entstanden keine leichten Kohlenwasserstoffe mehr; die Hauptsignale verschoben sich zu höheren Molekulargewich-

ten (Abbildung 24 gegenüber 23).

Bei Versuch b) erfolgte erwartungsgemäß keine Umsetzung, das Kondensat bestand zu 100 % aus Ausgangsmaterial (Abbildung 25).

Bei Versuch c) unterscheidet sich das Produktspektrum deutlich von den anderen Versuchen: die Hauptprodukte liegen jetzt im Massenbereich 134-138 (C_{10}), ähnlich wie in Versuch a), (Abbildung 26). Die zwei Hauptsignale hatten die Bruttoformel $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{16}$ (GC/MS), wobei ersteres als Cyclopentylcyclopentan identifiziert werden konnte (s. S. 219). Das zweite Signal konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, die Struktur könnte z.B. 56 sein.



56

Diskussion

Die Versuche zur Plasmaaktivierung von Methan sind nicht als vollständig anzusehen. Aufgrund der Variablen (Druck, Plasmaenergie, Eduktverhältnisse, Quenchmethoden von angeregten Produkten) konnte nur ein relativ kleiner Teil der möglichen Reaktionsbedingungen untersucht werden. In diesem Bereich fand anfänglich eine einfache, selektive Reaktion nicht statt. Nach einer Verbesserung der Reaktionsführung konnte am Beispiel der Reaktion von Methan mit Cyclopenten die Selektivität drastisch erhöht werden: Das komplizierte Spektrum in Abbildung 23 vereinfachte sich in Abbildung 26 zu einem Gemisch, in dem nur noch Ausgangsmaterial und zwei Hauptprodukte enthalten waren. Da die Apparatur zum damaligen Zeitpunkt für präparatives Arbeiten noch nicht einsetzbar war, wurden die zwei Hauptsignale nur analytisch untersucht. Die durchgeführte Versuchsreihe läßt darauf schließen, daß eine

Abbildungen 23 - 26 zeigen Gaschromatogramme von Produktkondensaten (-196°C) verschiedener Umsetzungen von Methan und Cyclopenten. Die GC-Bedingungen sind aus Vergleichsgründen bei allen vier Spektren konstant gehalten, Säule: 50 m Quarzkapillare SE 54, Temperaturprogramm 50-120 $^{\circ}\text{C}$.

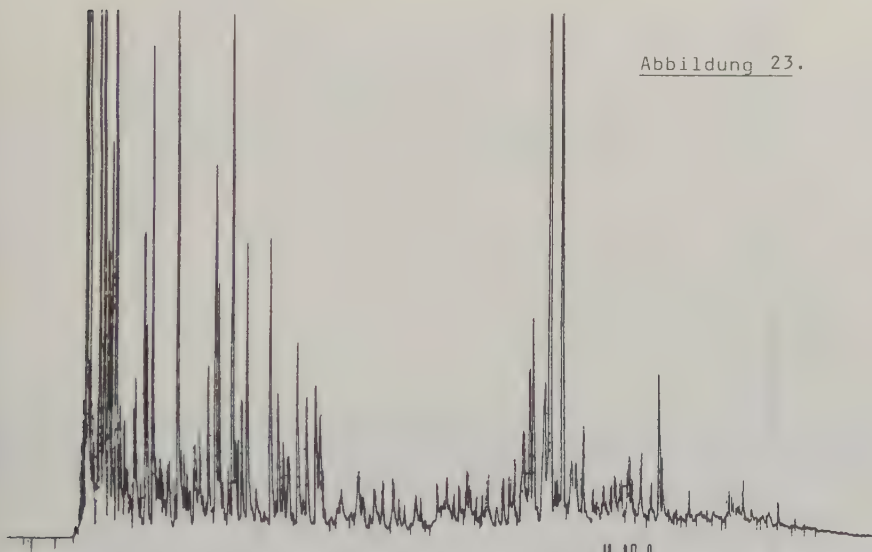


Abbildung 23.

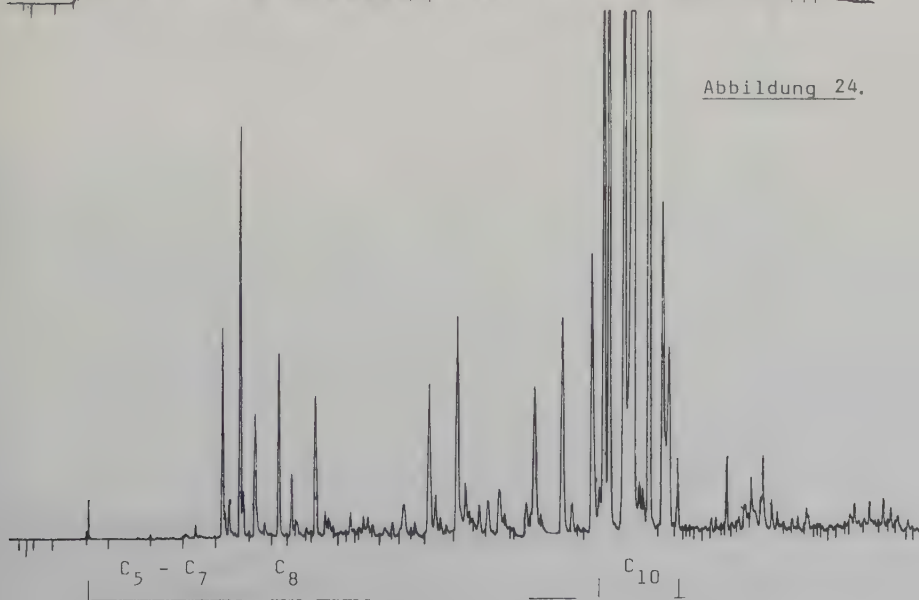


Abbildung 24.

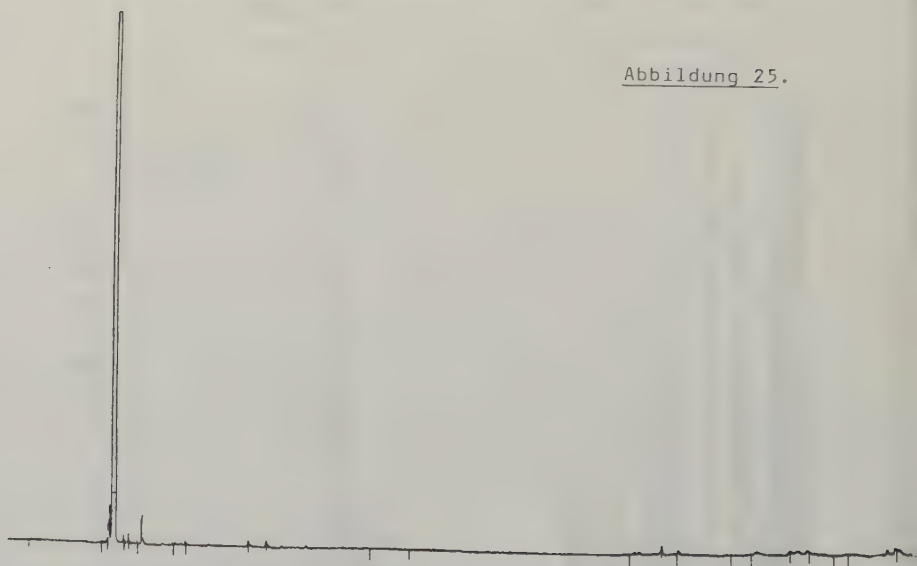


Abbildung 25.

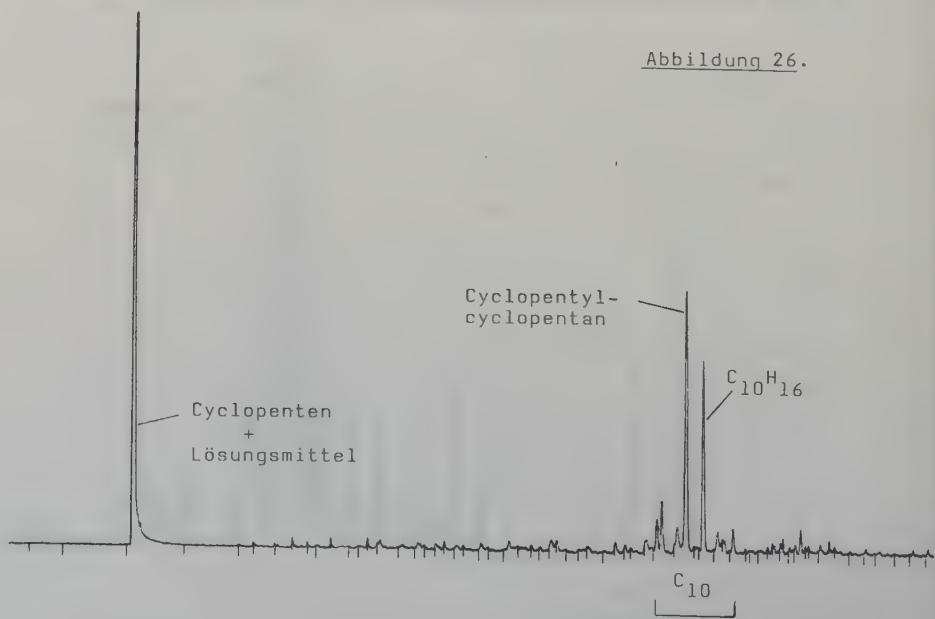


Abbildung 26.

Anregung von Cyclopenten mit CH_4^{7*} erfolgte, was dann mit weiteren Substratmolekülen dimere Produkte ergab. Davon wurde Cyclopentylcyclopentan als Hauptprodukt identifiziert.

Die Versuche in dieser Richtung sind deshalb sehr erfolgversprechend, besonders wegen der hohen Selektivität und sollten weitergeführt werden.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit hatte die Entwicklung eines heterogenen Katalysatorsystems zum Thema, mit dessen Hilfe aus Methan als billigem Rohstoff C_1 -Bausteine generiert werden sollten, um damit aus Kohlenwasserstoffen homologe Aufbauprodukte herzustellen. Zielsetzung war die organisch-präparative Anwendung.

Die erarbeiteten Ergebnisse basieren auf folgenden Versuchsreihen:

- 1) Testen von Katalysatormetallen und Trägermaterialien bezüglich der Eignung im Sinn der Themastellung.
- 2) Optimierung der einzelnen Systeme bezüglich Umsatz, Selektivität, Metallkonzentration, Reaktionstemperatur und Einfluß von verschiedenen Trägergasen.
- 3) Untersuchungen zum Mechanismus.

- 4) Prüfung der präparativen Anwendbarkeit eines Nickel-Siliziumdioxid-Systems an einer Reihe von C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen (z. T. funktionalisiert).
- 5) Zusätzlich wurde die Möglichkeit untersucht, Methan unter Plasmabedingungen zu aktivieren und gezielt mit Kohlenwasserstoffen zur Reaktion zu bringen.

Für eine präparative Anwendung erweisen sich die untersuchten Katalysatorsysteme zu unselektiv, die Umsätze sind in den meisten Fällen hoch genug. Weiterhin führen Kohlenstoffablagerungen während der Reduktion und Reaktion zu Desaktivierung und Unreproduzierbarkeit. Die Versuche mit markiertem Methan zeigen, daß eine Aufbaureaktion im Prinzip stattfindet. Ein Konzept für die Fortführung der Arbeit sollte folgende Punkte beinhalten:

- Optimierung des Verhältnisses von reaktiven C-Fragmenten zu desaktivierenden Kohlenstoffablagerungen.
- Einsatz von Gemischen aus Methan und anderen Gasen, mit dem Ziel, die Zersetzung in Kohlenstoff und Wasserstoff zu verhindern.
- Verbesserung der Reaktionsführung, z. B. Pulsbetrieb mit zwischenzeitlicher Katalysatorregenerierung.
- Entwicklung von noch reaktiveren Katalysatoren.

7. Experimenteller Teil

7.1. ALLGEMEINES

7.1.1. Benützte Geräte

Für die durchgeführten Analysen wurden folgende Geräte benützt:

- a) Gaschromatograph Sigma 1, Perkin Elmer, Säulenmaterial: Glaskapillare SE 30, Länge 25 cm; Quarzkapillare SE 54, 50 m; Trägergas Stickstoff; FID.
- Gaschromatograph 990, Perkin Elmer, Säulenmaterial: 3 % Squalan auf Chromosorb PAW DCMS 80/100 mesh, Länge 2.5 m. $\varnothing = 1/16$ Zoll, Trägergas Stickstoff; FID.
- On-line-Gaschromatograph ICG 10 M, Intersmat, Säulenmaterial: Porapak QS; 3 % Squalan auf Chromosorb PAW DCMS 80/100 Mesh, Länge 2.5, 2 m, Durchmesser 1/16 Zoll, für Kohlenwasserstoffe größer C_4 ; Aluminiumoxid neutral, 120 mesh, Länge 6 m, Durchmesser 1/16 Zoll, das Volumen der Probeschleife am GC betrug 0.53 ml; für Kohlenwasserstoffe C_1 bis C_4 , Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxide; Trägergas Helium oder Stickstoff, WLD.
- Gaschromatograph-Massenspektrometer Finnigan 3200 E mit Datensystem 6000, (MS 70 eV), Säulenmaterial: Glaskapillare SE 30, Länge 25 m, Trägergas Stickstoff.
- Gaschromatograph-Massenspektrometer Varian F 4000, Säulenmaterial: SE 30, Länge 25 m, Trägergas Stickstoff, (Analyse der 13-C-Experimente).
- Gaschromatograph-Massenspektrometer 5995 A, Hewlett-Packard, Säulenmaterial: Glaskapillare SE 30, OV 1701, Trägergas Stickstoff, WLD.

- b) ^1H -NMR-Spektrometer C 60-H, Joel, mit TMS als innerem Standard, Lösungsmittel CCl_4 und Aceton- d_6 .
- c) Flachsreiber Gila 2000, Laumann.
- d) Proportionalregler 0120, Fischer; zur Temperaturregelung in den Reaktionsöfen, Genauigkeit $\pm 3^\circ\text{C}$.
- e) Thermofühler Pt 100 und 1 CA V15, Firma Fischer; die exakte Temperatur in der Katalysatorzone wurde mit einem Thermometer kontrolliert.
- f) Labor Rotamesser Type LNV.01 L (10), Rota; zur Regelung der Gasdurchflußgeschwindigkeiten; außerdem wurde das Flußvolumen mit einem Blasenähler kontrolliert. Ein Rotameter-Eichdiagramm ist in Abbildung 27 dargestellt.
 - Schlauchpumpe (peristaltisch) BYO 800, Worldwide patents, Norris industries Rushden LTD. Eichdiagramme sind in Abbildung 28 dargestellt.
- g) Hochfrequenz-Generator und Netzwerk-Anpassungsteil, Firma Hüttinger Elektronik GmbH, Freiburg i. Breisgau, Maximalleistung 60 Watt, Betriebsfrequenz 13.56 MHz, kapazitive Kopplung.
- h) Hochleistungsheizpatronen, 12.5 mm $\varnothing$, 630 Watt, 220 V, Länge 80 mm, Firma Schniewindt KG, Neuenrade; Pilzheizband Serie SP, 1.5 m Länge, 220 Watt, 220 V.

7.1.2. Benutzte Chemikalien

Für die durchgeführten Versuche wurden reine, käufliche Substrate benutzt; als Lösungsmittel n-Nonan, Aceton- d_6 , Tetrachlorkohlenstoff (jeweils "f.d.Spektroskopie"); an Gasen Methan 2.5, Linde, sowie vorgereinigter Wasser-

stoff, Stickstoff und Ammoniak, außerdem erfolgte präparative Trocknung mit Calciumchlorid, Natriumhydroxid und Blaugel; ^{13}C -Methan von Amersham-Buchler, Markierungsgrad 90 Atom%; reine Verbindungen als Vergleichsubstanzen in der Gaschromatographie.

Abbildung 27. Rotameter-Eichdiagramm.

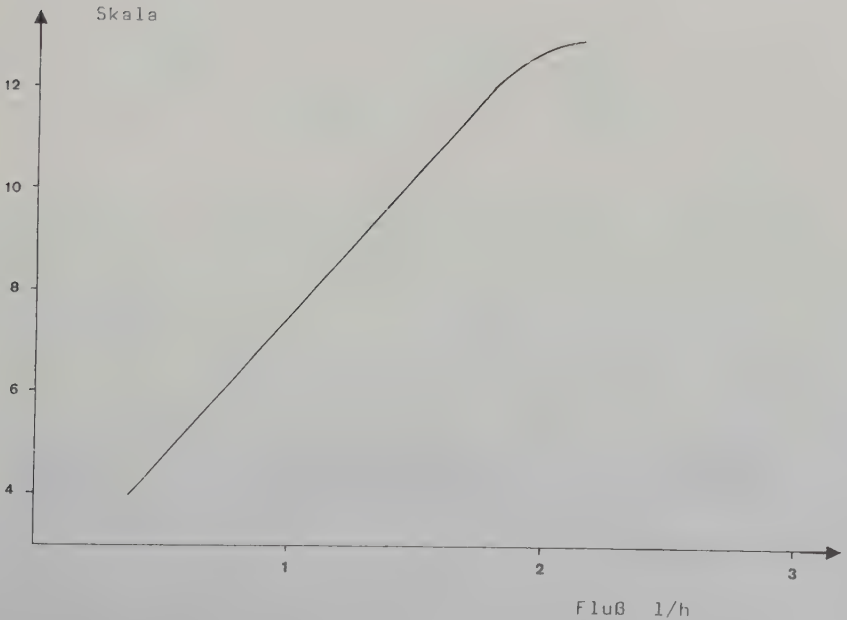
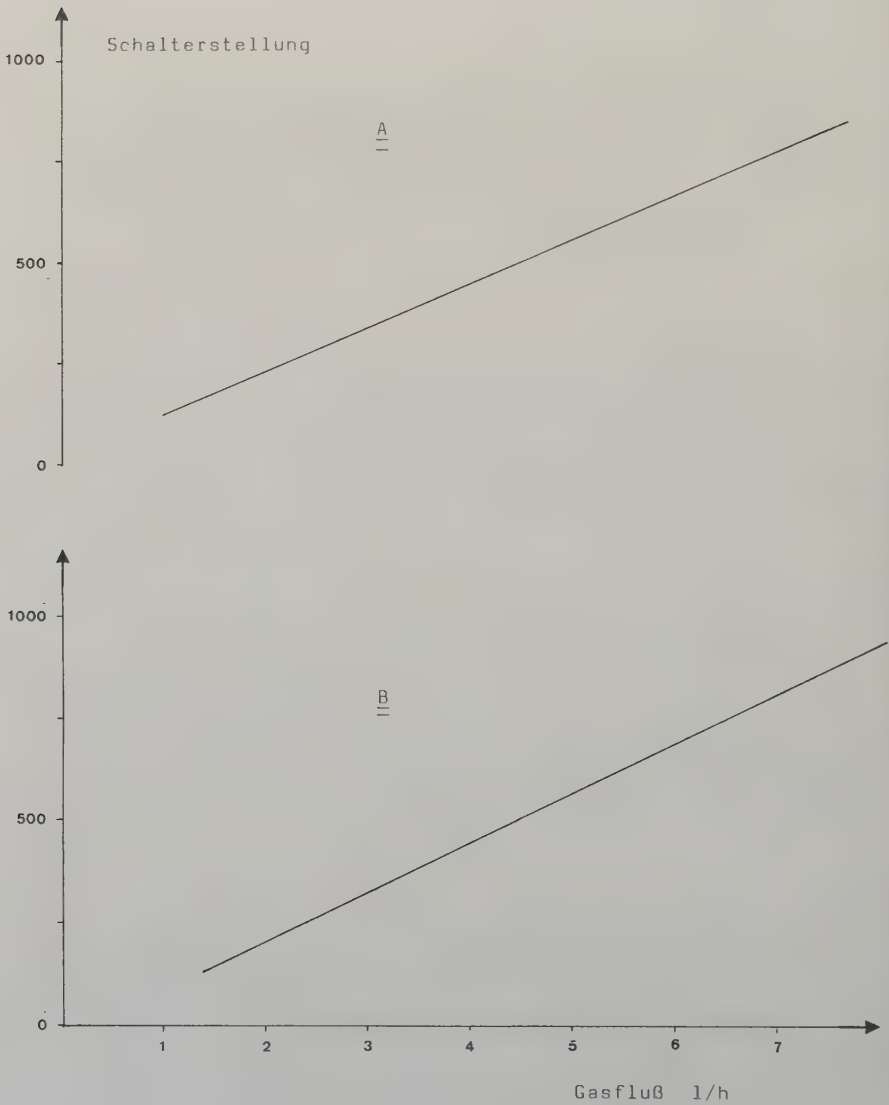


Abbildung 28. Eichkurve für Schlauchpumpe, ohne Ballast (A),
mit Gasballast (B).



7.2. GENAUE VERSUCHSBESCHREIBUNGEN ZU DEN EINZELNEN KAPITELN

7.2.1. System Siliziumdioxid-Nickel

7.2.1.1. Beschreibung des Flußreaktors

Funktionsweise

Zur Reaktion wird der vorbereitete Katalysator zwischen Quarzglaswolle gepackt und in einem Hochtemperaturofen ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) plaziert. Die leere Zone vor und hinter dem Katalysator wird mit Quarzglasstücken oder GW-Glasperlen ($\varnothing = 1-2 \text{ mm}$) gefüllt, um die Verweilzeit in der Ofenzone möglichst gering zu halten, (Abbildung 29). Das flüssige Substrat wird in ein U-Rohr gefüllt (Gummiseptum), das geheizt oder gekühlt werden kann. Nach der Katalysatorzone ist eine Kühlfalle geschaltet ($\sim 78^{\circ}\text{C}$, Abbildung 30).

Nach der Reduktion und Aktivierung des Katalysators wird der gewünschte Trägergasfluß am Nadelventil eingestellt, das Substrat mit einer Spritze eingefüllt und auf 10°C unter Siedetemperatur gehalten. Die Kondensate können anschließend nach Wägung aus der Kühlfalle entnommen und beliebig analysiert werden.

Abbildung 29. Darstellung eines Katalysatorrohres innerhalb der Ofenzone, Packungsweise.

a - Katalysatorzone, Länge 1-6 cm, $\varnothing = 0.9 \text{ cm}$ (innen).

b - Quarzglaswolle

c - Quarzglasstücke oder GW-Glasperlen, $\varnothing = 1-2 \text{ mm}$.

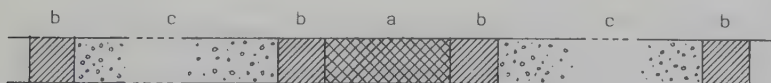
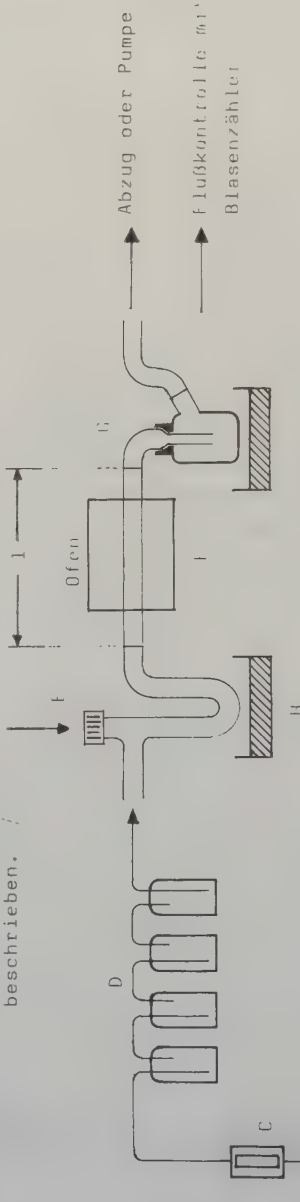


Abbildung 30. Apparaturanordnung für Gasphasenreaktionen und Katalysatorreduktion. Der Ofen ist in Abb. 35, die Packungssart des Katalysators in Abb. 29 beschrieben.



- A - Gasreservoir,
- B - Nadelventil zur Flußregulierung.
- C - Rotameter zur Flußmessung, zusätzlich wurde nach der Ofenzone ein Blasenähler zur Kontrolle benützt.
- D - System zur Gasreinigung (Kühlfalle -78°C , NaOH, Kalziumchlorid, Blaugel).
- E - Substrat-U-Rohr (mit Heiz- oder Kühlbad H), Septum zur Probeneinspritzung ($\downarrow$).
- F - Reaktorzone bestehend aus Ofen (Abbildung 35) und Reaktionsrohr (Abbildung 29), Länge 21 cm.
- G - Kühlfalle, -78°C .
- H - Verbindungsstück (Glas-Norm-Schliff).

Konstruktion der Öfen

Während der Diplomarbeit benutzte Öfen wurden bezüglich der Temperaturkonstanz und dem Ofenprofil als nicht befriedigend empfunden (Abbildung 31,32). (Heizprinzip: Wicklung von Widerstandsdraht zwischen zwei Glasrohren, wobei das Reaktionsrohr mit dem Katalysator im Inneren derselben platziert war). Deshalb wurden neue Reaktions-Öfen entwickelt, Heizprinzip: massiv Aluminiumblock (nach außen wärmeisoliert) mit Heizpatronen, einer zentralen Bohrung für das Katalysatorrohr und zwei weiteren für Thermofühler und Thermometer. In Abbildung 33 ist das neue Ofenprofil gezeigt, das eine wesentlich erhöhte Temperaturkonstanz mit geringem Gefälle aufweist. Abbildung 35 zeigt die Ofenkonstruktion, Abbildung 36 den Anschluß der Heizelemente und Kontrolle der Temperaturkonstanz mit einem Proportionalregler.

Für die Reduktion der Katalysatoren wurde ein Aluminiumrohr, $\varnothing = 3.5$ cm, mit einem Heizband umwickelt und wärmeisoliert. Dieser Ofen faßte vier Katalysatorrohre, Ofenprofil in Abbildung 34.

Abbildung 36. Anschluß und Kontrolle der Heizelemente für den Ofenblock in Abbildung 35.

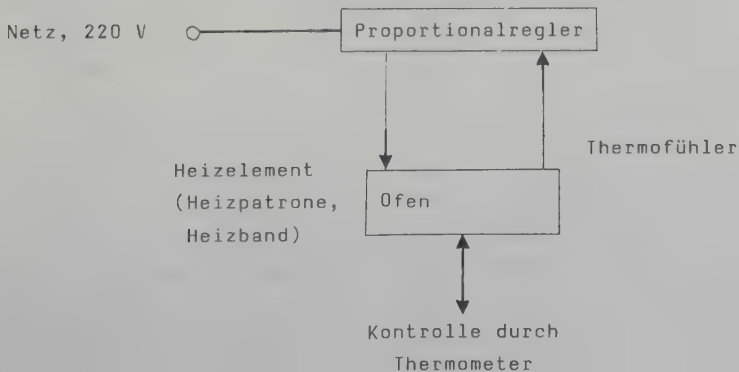
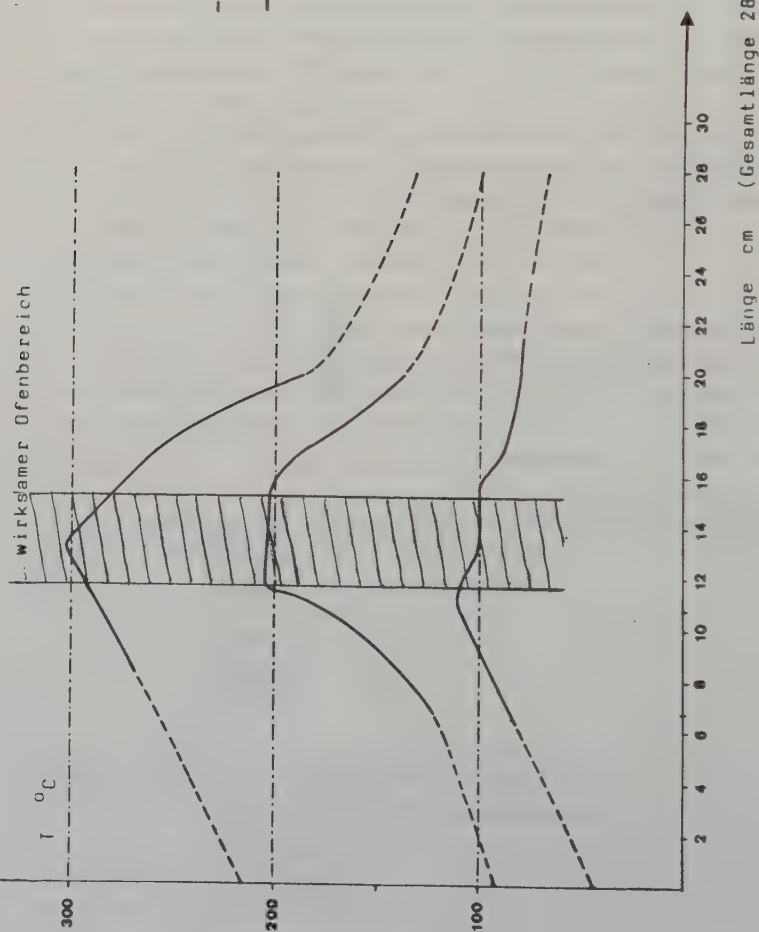


Abbildung 31. Ofenprofil 1



----- eingestellte Temperatur
 ————— gemessene Temperatur

Abbildung 32. Ofenprofil 2

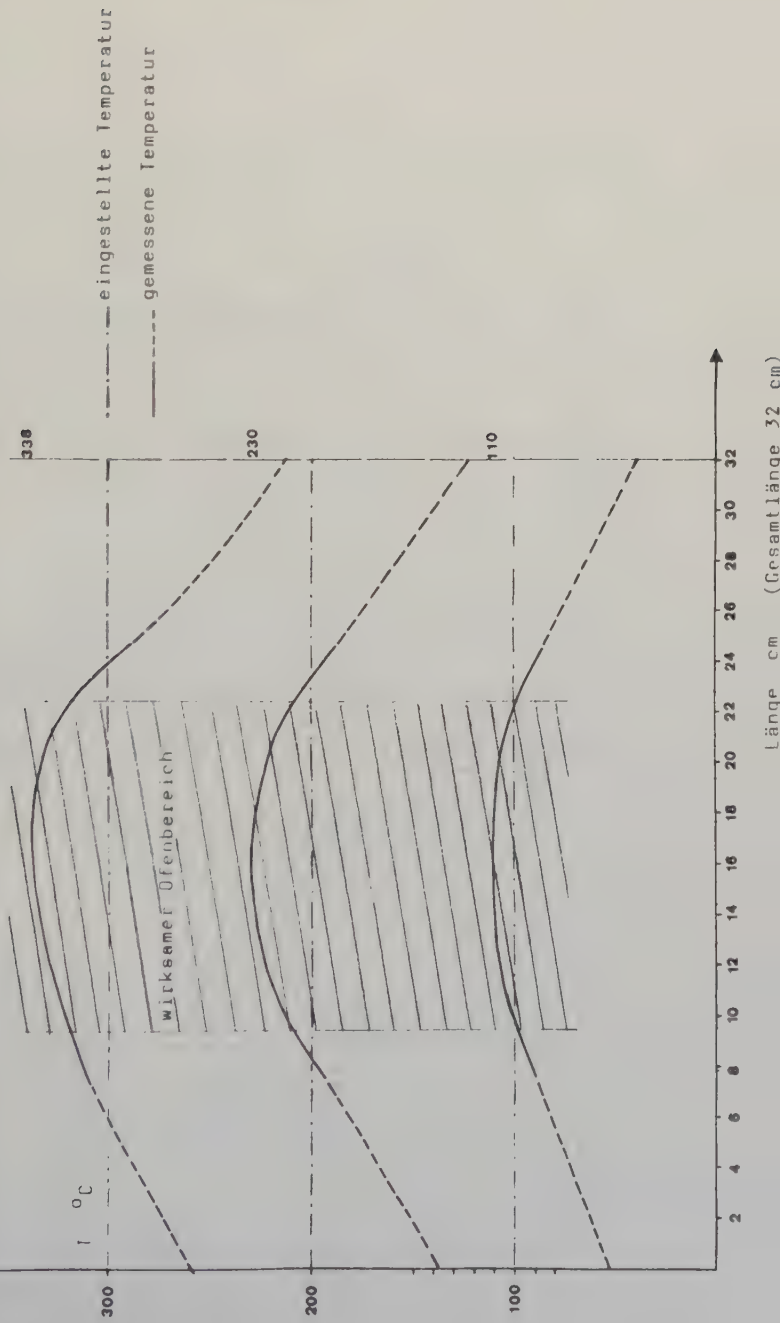


Abbildung 33. Ofenprofil 3, Aluminiumblock, Ofenlänge 10 cm.

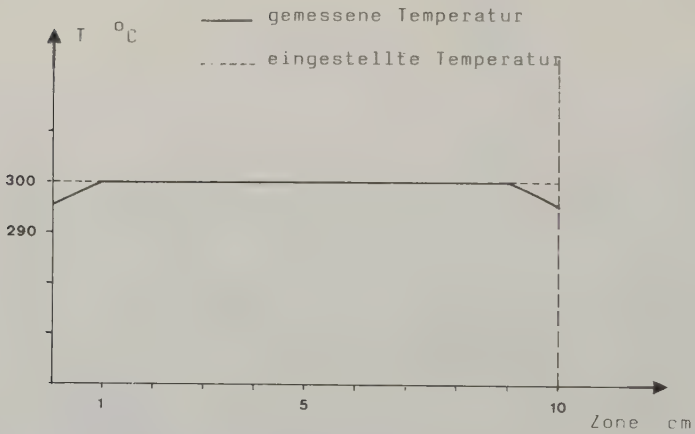


Abbildung 34. Ofenprofil 4, Reduktionsofen, Länge 20 cm.

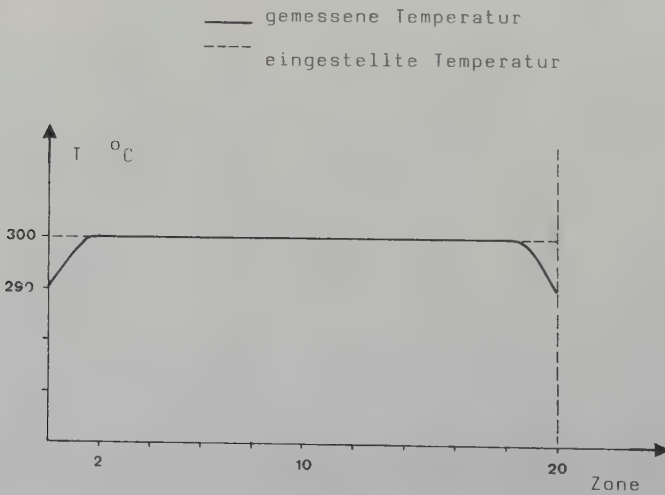
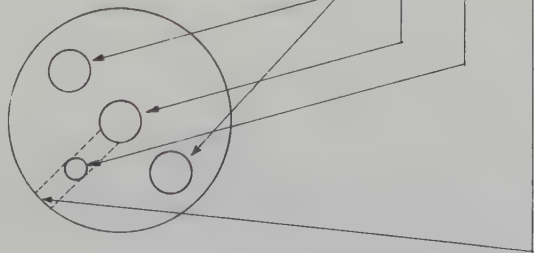
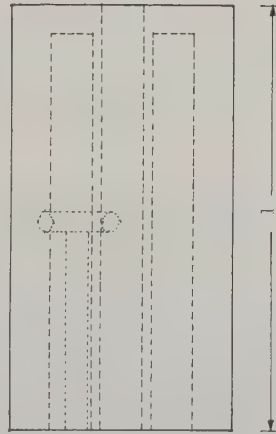


Abbildung 35. Darstellung der Ofenkonstruktion, fixierung durch eine Metallklammer (Stativwand), Länge 1=10 bzw. 12 cm, Material: massiv Aluminium.

Frontansicht



Seitenansicht



Bohrungen für zwei Heizpatronen, $\varnothing=1.35$ cm.

Zentrale Bohrung, $\varnothing=1.2$ cm.

Bohrung für Thermometer.

Bohrung für Thermofühler.

7.2.1.2. Herstellung des Katalysators

Imprägnierung

Als Trägermaterial wurde Siliziumdioxid, SiO_2 KA 120 (Firma Hoechst), der Körnung 0.2-0.4 mm eingesetzt. Vortrocknung bei 120°C , 2 h. Verwendetes Nickelsalz: Nickel-(II)-nitrat $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Firma Merck), die Metallkonzentrationen beziehen sich auf Menge Nickel pro Menge reduzierter Katalysator.

Porenmethode: Das vorgetrocknete Trägermaterial kann eine bestimmte Menge an destilliertem Wasser aufnehmen, ehe es umschlagartig zusammenklumpt ("incipient wetness"):

Siliziumdioxid	: 0.7 - 0.8 ml/g	SiO_2 KA 120
Aluminiumoxid	: 0.5 ml/g	Al_2O_3 G 2 Woelm
Titandioxid	: 0.7 ml/g	TiO_2 P 25
AW 500	: 0.6 ml/g	

Zur Herstellung eines Katalysators löst man die benötigte Nickelsalzmenge in 0.5 ml H_2O /g Siliziumdioxid und läßt dieses auf das Trägermaterial tropfen (Erlenmeyerkolben mit Rührmöglichkeit). Bei der Verwendung einer Salzlösung anstelle von Wasser wird der Äquivalenzpunkt eher erreicht, deswegen muß man das Volumen etwas verringern (0.5 statt 0.7 ml). Nach dem Erreichen des "Äquivalenzpunktes" wird der imprägnierte Rohkatalysator bei 120°C völlig getrocknet. Sollte die Imprägnierlösung nicht ganz verbraucht worden sein, wiederholt man den Vorgang so oft wie nötig.

Mengenbeispiel: 10 g Siliziumdioxid

6 g Nickelnitrat $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

5 ml Wasser

➡ Nickelgehalt/g Katalysator : 10.8 %.

Reduktion

Nach der Trocknung bei 120 °C wird der imprägnierte Rohkatalysator zwischen Quarzglaswolle in ein Pyrexglasrohr gepackt (Abbildung 29) und im Reduktionsofen unter Methangas (bzw. im Wasserstoffstrom für die Versuche in Abschnitt 4 und 5) nach dem Temperatur-Zeitprogramm A reduziert (Tabelle 48).

Tabelle 48 Temperatur-Zeit-Programm für die Reduktion von Katalysatoren, Fluß 1.5 l/h Methan oder Wasserstoff.

Temperatur °C	Zeitintervall/Methode		
	min		
	A	B	C
120	a)	-	35 (110 °C)
150	30	30	a)
200	30	30	15
250	b)	60	b)
300	60	45	b)
350	15	15	15
400	15	15	15
450		15	15
500		15	15
550		15	15

a) solange, bis kein Wasser mehr entsteht.

b) solange, bis keine nitrosen Gase mehr entstehen.

Anschließend läßt man die reduzierten Katalysatoren auf Reaktionstemperatur abkühlen und führt nach 10 min. Gleichgewichtseinstellung den Versuch durch. Sollen die Katalysatoren nicht sofort eingesetzt werden, dann läßt man sie im Gasstrom auf Raumtemperatur abkühlen und verschließt die Reaktionsrohre. Der Katalysator ist so unbegrenzt und ohne Bedenken zu lagern, das Umfüllen wird ebenfalls problemlos. Die Färbung des Katalysators ist schwarz, andernfalls sollte keine Verwendung erfolgen. Vor einer Reaktion muß dann zur Entfernung von Feuchtigkeit kurz auf 400 °C aufgeheizt werden. (Katalysatoraktivierung, etwa 10 min. lang).

Katalysatoren, die ohne Programm längere Zeit auf 400 °C bzw. 600 °C aufgeheizt wurden, zeigten keine vergleichbare Aktivität.

7.2.1.3. Typische Versuchsbeschreibung und Produktanalyse.

Umsetzung von Cyclopenten an einem Nickel/Siliziumdioxid-Katalysator, 7.4 % Nickel, Reaktionstemperatur 300 °C.

2.1 g (3.8 ml) des reduzierten Katalysators wurden nach Abbildung 29 zwischen Quarzglaswolle gepackt und 10 min lang auf 400 °C aufgeheizt, der Fluß vor und nach der Ofenzone betrug 1.6 l Methan/h, die Katalysatorzone war 6 cm lang. Nach dem Abkühlen auf 300 °C wurde 10 min gewartet (Gleichgewichtseinstellung). Anschließend wurden 100 µl (77.4 mg) Cyclopenten durch ein Gummiseptum in das Substrat-U-Rohr eingespritzt. Aufgrund der Flüchtigkeit wird das Substrat durch den Methanstrom über den Katalysator geleitet, und die Produkte konnten in der Kühlfalle bei -78 °C auskondensiert werden ("flüssige Produk-

te"). Die Wägung des Kondensats ergab 59.0 mg, die ^1H -NMR-Analyse in Aceton- d_6 zeigte folgende Produktverteilung (%):

Cyclopenten : 74.0

Cyclopentan : 3.6

Benzol : 4.3

Toluol : 2.3

Wasser : 15.8

Mit der Kondensatmenge läßt sich die umgesetzte Substratmenge zu 33.74 mg berechnen, die Menge an eingesetztem Cyclopenten betrug 77.4 mg. Der Umsatz U, die Produktselektivität S bezüglich Substrat (C_5H_8) und die Ausbeute A bezüglich Substrat ergibt sich zu

$$U (\text{C}_5\text{H}_8) = 43.6 \%$$

$$S (\text{C}_5\text{H}_8) \text{ für Cyclopentan} = 6.3$$

$$\text{Benzol} = 7.5$$

$$\text{Toluol} = 4.0$$

$$A (\text{C}_5\text{H}_8) \text{ für Cyclopentan} = 2.7$$

$$\text{Benzol} = 3.3$$

$$\text{Toluol} = 1.7$$

Den Berechnungen liegen folgende Formeln zugrunde ²⁶⁾.

$$U (\text{Substrat}) = \frac{UA}{EA} \cdot 100 \% \quad \begin{array}{l} \text{UA: Umgesetztes Ausgangsmaterial} \\ \text{EA: Eingesetztes Ausgangsmaterial} \end{array}$$

$$S (\text{Substrat}) \text{ für Produkt} = \frac{P}{UA} \cdot 100 \% ; P = \text{Menge an Produkt}$$

$$A (\text{Substrat}) \text{ für Produkt} = \frac{P}{EA} \cdot 100 \% \quad \text{oder} \quad A = S \cdot U$$

Das im Produktkondensat auftretende Wasser wurde in die Berechnungen mit einbezogen, aber in den Tabellen aus Übersichtsgründen nicht mit aufgeführt. Die Tatsache, daß man

Wasser überhaupt nachweisen kann, läßt darauf schließen, a) daß während der Reduktion nur eine unvollständige Entfernung desselben erfolgte, oder b) daß es sich um sehr stark gebundenes Wasser handelte, das erst durch die Prozesse während der eigentlichen Reaktion freigesetzt wurde.

7.2.1.4. Beschreibung der Kreisprozeßapparatur.

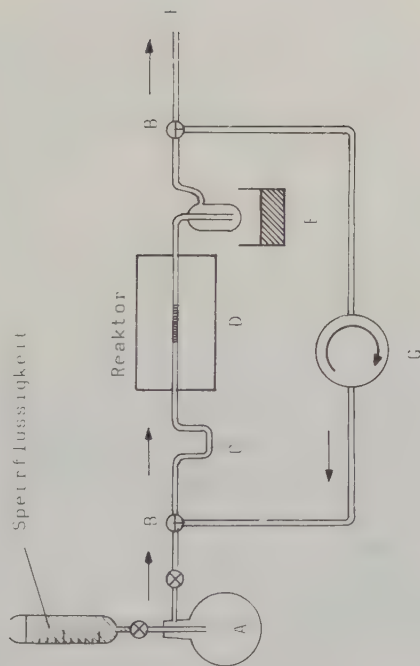
Eine Darstellung der Apparatur ist in Abbildung 37 gezeigt.

Funktionsweise

Die Vorbereitung des Katalysators und Reduktion ist die gleiche wie in 7.2.1.2. Es folgt die Beschreibung der weiteren Arbeitsweise für die Beispiele in 3.1.1.2.: Nach dem Aufbau der Apparatur wird das gesamte System an der Ölpumpe evakuiert und mit Methan gespült (3 x), dann auf 400 °C aufgeheizt, evakuiert und gespült (3 x) und anschließend auf Reaktionstemperatur abgekühlt, evakuiert und gespült (3 x). Nach dem Einspritzen des Substrats in das U-Rohr C und Einschalten der Schlauchpumpe läuft der Versuch wie in 7.2.1.3. ab. Während dieses Vorganges ist das Kreissystem zwischen den beiden Dreiwegehähnen B abgeschlossen.

Als Sperrflüssigkeit zur Methanverdrängung aus A kann Wasser oder eine 0.5 m Natriumchloridlösung (mit Spülmittelzusatz zur Verringerung der Oberflächenspannung) benutzt werden. Für die Versuche mit 13-C-Methan wurde letztere verwendet, um die Gaslöslichkeit herabzusetzen ¹⁷²⁾.

Abbildung 37. Darstellung der Kreisprozeßapparatur für die Versuche mit ^{13}C -Methan.



- A - 1-l-Kolben mit ^{13}C - oder ^{12}C -Methan.
- B - Dreiweghähne normaler Hahn $\rightarrow$ Gasfluß
- C - Substrat-U-Rohr, Glasrohrdurchmesser 0.9 cm, wie in Abb. 29 und 30.
- D - Reaktor aus Ofen und Katalysatorrohr, Abb. 29.
- E - Kühlfalle (-78°C).
- F - zur Vakuumpumpe.
- G - Schlauchpumpe, Verbindung zu den Glasteilen mit weichem PVC-Schlauch.

7.2.1.5. Zusatz von Chlor.

Für die Versuche mit Chlor in 3.1.1.4. wurde in den Apparaturaufbau (Abbildung 30) vor das Substrat-U-Rohr noch eine Waschflasche mit gesättigtem Chlorwasser geschaltet. Der Methanstrom enthielt so immer einen bestimmten Chloranteil. Die Optimierung und Bestimmung dieses Anteils wurde nicht durchgeführt.

7.2.1.6. Kupferdotierung

Für die Versuche in 3.1.1.5. wurde der gewünschte Kupferanteil als Kupfernitrat zusammen mit Nickelnitrat in Wasser gelöst und wie in 7.2.1.2. verfahren.

7.2.1.7. Daten zu Kapitel 3.1.1.1.

In den Tabellen 49 und 50 sind die numerischen Werte für die Abbildungen 3,4,5 und Tabelle 10 in 3.1.1.1. dargestellt.

7.2.2. System Zeolith - Nickel

7.2.2.1. AW 500

Der Chabasit wurde nach mehreren Methoden behandelt:
Behandlung I: Das Rohmaterial wurde mit destilliertem Wasser, gesättigter NH_4Cl -Lösung und dann chloridfrei gewaschen. Anschließend Trocknung bei 120°C , 2 h, und Kalzinieren bei 500°C , 3 h. Danach Zerkleinerung auf 1.0 - 0.1 mm. Die Imprägnierung und Reduktion erfolgte wie in 7.2.1.2.

Tabelle 49. Testreaktion 1. Produktselektivitäten und Umsätze für Abbildung 3,4 und Tabelle 10 in Abschnitt 3.1.1.1.

Selektivität %			Tempe- ratur °C	Metall- gehalt %	Zonen- länge cm	Umsatz %
						
7.0	-	16.6	250	7.4	1	9.1
12.5	6.3	11.5	300		1	15.4
5.9	-	16.3	250		6	21.0
7.5	4.0	6.3	300		6	43.6
14.6	7.1	31.4	250	10.8	1	7.3
14.6	2.5	9.5	300		1	17.6
20.2	10.3	41.8	250		6	22.4
30.8	11.0	17.4	300		6	28.9
7.8	-	15.9	250	13.9	1	11.6
15.0	5.6	23.3	300		1	8.4
18.7	9.7	22.5	250		6	34.8
29.6	10.16	18.1	300		6	26.9

Tabelle 50. Testreaktion 1. Produktausbeuten zu Abbildung 5 in Abschnitt 3.1.1.1.

Ausbeute %			Temperatur °C	Zonenlänge cm	Metallgehalt %
					
0.64	-	1.51	250	1	7.4
1.96	0.97	1.41	300	1	
1.24	-	3.42	250	6	
3.27	1.74	2.74	300	6	
1.06	0.52	2.29	250	1	10.7
2.54	0.44	1.67	300	1	
4.52	2.30	9.36	250	6	
8.90	3.18	5.03	300	6	
0.90	-	1.84	250	1	13.9
1.26	0.47	1.95	300	1	
6.50	3.37	7.83	250	6	
7.89	2.73	5.04	300	6	

Behandlung II: Im Gegensatz zu Behandlung I erfolgte zuerst die Zerkleinerung und dann die Waschung. Imprägnierung und Reduktion wie in 7.2.1.2.

Behandlung III: Gleiches Verfahren wie in II. Zur Imprägnierung wurde der Träger mit Nickelnitrat und 1 ml Wasser vermischt, das Wasser abrotiert und anschließend getrocknet, kalziniert und reduziert wie in II.

Behandlung IV: Zerkleinerung auf 1.0 - 0.1 mm, 6 - 8 g, Waschung mit Wasser, 100 ml verdünnter Essigsäure, neutral waschen und trocknen bei 110 °C, 1 h. Dann unter Methan auf Rotglut aufheizen (ca. 600 °C, 20 min) und abkühlen lassen. Anschließend mit gesättigter NH₄Cl-Lösung, 40 ml, waschen, mit Wasser chloridfrei und nach Trocknung 30 min bei 500 °C unter Methan kalzinieren. Nach dem Abkühlen mit Nickelnitratlösung (44.65 g Ni-Nitrat·6 H₂O/80 ml H₂O), waschen, mit 20 ml Wasser nachwaschen, trocknen und 1 h bei 500 °C kalzinieren (Methan). Zum Gebrauch 1 h aktivieren (bis kein Wasser mehr ausgetrieben wird), 30 min bei Reaktionstemperatur belassen, dann die Reaktion wie in 7.2.1.3. durchführen.

Das Reduktionsschema für Behandlung I bis III war folgendes Schema A:

Temperatur °C	Zeit min	
	A	B
110	30	40
150	60	120
180	30	40
220	45	80
250	90	40
300	60	30
350	30	30
400	30	60
500	60	-

Als beste Methode erwies sich die Behandlungsart II, optimierte Versuchsergebnisse sind in Tabelle 18, Seite 88 dargestellt.

7.2.2.2. Sodalith - Katalysatoren.

Die käuflichen Katalysatoren K III und K IV (Air Products) hatten einen Nickelgehalt von 20 %, wobei K III vom Hersteller imprägniert und getrocknet, K IV imprägniert, getrocknet und bei 343 °C kalzinieren worden war. Die Reduktion erfolgte nach Schema A in 7.2.2.1. (K III, Reduktion B, Tabelle 19), K IV wurde unter Methan auf 500 °C erhitzt (2 h, Reduktion A, Tabelle 19).

Tabelle 51 bezieht sich auf den Punkt c) im Text Seite 96.

7.2.3. System Aluminiumoxid - Nickel.

Katalysator II (43 % Ni/Al₂O₃) wurde vom Hersteller imprägniert und getrocknet (Firma Air Products), die Vorbehandlung von Katalysator I (35 % Ni) war unbekannt. Zur Reduktion wurde Kat I auf 400 °C erhitzt (CH₄, 2 h), Kat II wurde nach Schema B, Seite 190, reduziert. Die Versuche wurden wie in 7.2.1.3. durchgeführt.

Al₂O₃ G2 Woelm - Nickel

Aluminiumoxid wurde vermahlen (0.2-0.4 mm) und mit Nickelsalz imprägniert und reduziert wie in 7.2.1.2. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in 7.2.1.3., aber in der Kreisprozeßapparatur. Der Fluß betrug in allen Fällen 4.4 l/h, die Substratmenge 100 *µl*.

Tabelle 51. Produktverteilung im Kondensat, Verwendung von H_2 und N_2 als Träger-, bzw. Regenerationsgas (RG) neben Methan, Reaktionstemperatur 300 °C, Effekt der Aktivitätsabnahme für Festreaktion 1, (zu Punkt c, Seite 96).

Versuch ^a					Träger- gas	RG	R-Tempe- ratur ^b °C	Dauer min
1	17.00	5.79	62.60	14.59	H ₂	H ₂	500	30
2	5.65	2.00	79.19	13.14	H ₂	CH ₄	500	30
3	2.43	-	95.44	2.13	CH ₄	CH ₄	550	60
4	-	-	99	1	CH ₄	-		
5	12.02	3.09	75.27	9.61	N ₂	N ₂	500	60
6	14.40	3.55	73.76	8.26	N ₂	CH ₄	500	60
7	4.41	-	91.42	4.16	CH ₄	CH ₄	500	12 h
8	2.60	-	97.39	2.40	CH ₄			

a) Versuche 1-4 bzw. 5-8 wurden nacheinander mit dem gleichen Katalysator gemacht.
Zwischendurch erfolgte Regenerierung.

b) Regenerationstemperatur.

Imprägnierungsmethoden zu Tabelle 27, Seite 103:

I: Das Aluminiumoxid wurde getrocknet (120°C), mit gesättigter Nickelnitratlösung 5 min stehengelassen und über eine Fritte abgenutscht. Nach nochmaliger Trocknung (120°C) erfolgte Aussiebung (0.2-0.4 mm).

II: Verfahren wie in I, die Trocknung wurde bei 155°C im Ölpumpenvakuum durchgeführt (Trockenpistole).

Umsätze und Selektivitäten zu Tabelle 27 sind in Tabelle 52 dargestellt.

Tabelle 52. Produktselektivität und Umsätze zu Tabelle 27, S. 103.

Versuch	Selektivität %			Umsatz %
				
1	8.42	4.98	8.42	46.46
2	11.22	4.76	11.30	48.61
3	11.89	5.33	15.46	48.34
4	7.31	3.33	11.93	56.70

In Tabelle 53 sind Reproduktionsversuche dargestellt, wobei Versuche 1-4 unter identischen Bedingungen und jeweils mit einem neuen Katalysator durchgeführt wurden.

Tabelle 53. Testreaktion 1. Reproduktionsversuche zu Kapitel 3.1.3., Katalysator 13.9 % Nickel auf Aluminiumoxid, Zone 5 cm, Temperatur 300 °C, Reduktionsschema A, Seite 182.
S=Produktselektivität, U=Umsatz an Cyclopenten.
Selektivität S %

Versuch				U %
1	55.70	-	38.69	5.58
2	18.86	4.58	1.45	79.90
3 a)	11.77	3.10	5.99	31.57
4 a)	6.70	1.49	5.99	55.23
5 b)	12.30	4.18	9.66	65.06

- a) Reduktionszeit bei 300 °C 90 min.
b) Vergleichsversuch mit ungetrocknetem Methan.

In Tabelle 54 ist der Einfluß der Trocknungsmethode des Trägermaterials vor und während der Imprägnierung gezeigt:

Methode I: Normales Verfahren wie in 7.2.1.2.

Methode II: Hier wurde anstatt bei 120 °C im Trockenschrank bei 155 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ansonsten blieb das Imprägnierverfahren unverändert.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Trocknungsmethode II keinen positiven Effekt hat. Sie wurde deshalb nicht weiter verwendet.

Tabelle 54. Testreaktion 1. Effekt der Trocknungsmethode des Trägermaterials auf die Produktausbeute, Temperatur 300 °C, Metallgehalt 13.9 % Nickel.

Versuch	Ausbeute %			Trocknungs- methode
				
1	2.14	0.67	2.37	II
2	2.55	0.65	2.94	
3	3.71	0.98	3.43	I
4	3.70	0.82	3.30	

Produktverteilung im Kondensat b)

					
5	2.53	0.59	91.50	3.11	II
6	11.76	3.98	72.92	6.19	I

- a) Versuch 1,2 und 3,4 jeweils Parallelversuch unter identischen Bedingungen. Versuch 5 und 6 wurden mit einer anderen Katalysatorladung gemacht, die unter identischen Bedingungen hergestellt worden war.
- b) Die Kondensatmenge wurde nicht gemessen, deshalb keine Ausbeuteangaben möglich.

Tabelle 55 zeigt Reproduktionsversuche.

Versuch 1-6: Katalysatorherstellung wie in 7.2.1.2.

Bei 4 wurde 2 h auf 550 °C aufgeheizt, statt 15 min Reduktionsschema B, S. 182.

Versuch 7-9: Katalysatorherstellung wie in 7.2.1.2.

Reduktionsschema C, abweichend zur Versuchsbeschreibung in 7.2.1.4. war der linke Dreiweghahn (Abbildung 37) zum Gasreservoir während des Versuchs geöffnet (Versuch 8,9).

Versuch 10-12: Katalysatorherstellung wie in 7.2.1.2.

Abweichungen vom Reduktionsschema C: 500 °C/60 min (Versuch 12). Bei Versuch 11 wurde statt bei 400 °C bei 550 °C aktiviert.

Die Versuche 1-6 wurden in den alten Öfen gemacht, wo das Ofenprofil und die Temperaturkontrolle nicht optimal waren. Außerdem wurde nach den Versuchen festgestellt, daß ab 500 °C die tatsächlichen Temperaturen ca. 20-30 °C (je nach benutztem Ofen) unter dem am Proportionalregler eingestellten Wert lag. Daraufhin wurde in den folgenden Versuchen die Temperatur direkt mit einem Thermometer im Ofen kontrolliert.

Aufgrund von unvermeidbaren Meßungenauigkeiten, auch bei der Spektrenauswertung, sollten die Werte in allen Tabellen bezüglich Selektivität, Ausbeute und Umsatz deshalb prinzipiell auf eine Stelle nach dem Komma gerundet werden.

7.2.4. System Titandioxid - Nickel.

Für die Versuche in 3.1.4. wurde Titandioxid P 25 der Firma Degussa (C-Gehalt 4 %) zu 0.2-0.4 mm vermahlen, die Imprägnierung und Reduktion erfolgte wie in 7.2.1.2., (Reduktionsschema A), Fluß 4.4 l/h (Kreisprozeßapparatur), Substratmenge 100 *µl*.

Tabelle 55. Testreaktion 1. Reproduktionsversuche zu
Kapitel 3.1.3., S.102, Produktausbeuten,
Zonenlänge 5 cm, Temperatur 300 °C.

Versuch ^a	Ausbeute %			Reduktions- schema Seite	Metall- gehalt %
					
1	4.48	1.28	3.88		
2	7.92	2.36	7.86	B	12.4
3	7.02	2.11	5.68		
4	6.98	1.65	6.08		
5	6.48	1.61	5.88	B	13.9
6	5.96	2.11	4.58		
7	5.43	1.88	4.00	C	13.9
8	4.91	3.72	4.06		
9	6.09	2.21	5.59		
10	4.13	1.38	3.99	C	13.1
11	4.11	1.71	3.17		
12	4.34	1.61	3.72		

a) Versuche 1-4, 5 und 6, 7-9 und 10-12 jeweils Parallelversuche unter identischen Bedingungen.

Tabelle 56. Testreaktion 1. Selektivitätsangaben und Umsatzberechnungen zu den Versuchen in Tabelle 55.

Versuch	Selektivität %			Umsatz %
				
1	9.33	2.68 ✓	8.07	48.09
2	22.45	6.71	22.33	35.28
3	9.31	2.80	7.53	75.41
4	8.90	2.10	7.75	78.48
5	8.15	2.02	7.39	79.63
6	12.06	4.28	9.28	49.39
7	9.65	3.35	7.11	56.34
8	10.56	8.00	8.73	46.53
9	9.13	3.32	8.39	66.72
10	6.89	2.35	6.65	60.06
11	5.81	2.42	5.25	70.73
12	6.93	2.57	5.95	62.67

7.2.5. System Nickel - Pulver

Für die Versuche in 3.1.5. wurde käufliches Nickelpulver verwendet, die Versuchsdurchführung erfolgte wie in 7.2.1.3. Zur Aktivierung wurde das Pulver vor der Reaktion 15 min auf Reaktionstemperatur belassen. Untersuchungsbereich: 200-400 °C, Substratmenge 100 μ l.

7.2.6. System Platin - Kohlenstoff

Die Versuche in 3.1.6. wurden wie in 7.2.1.3. durchgeführt. Benutzte Temperaturen: 200 °C, 270 °C. Substratmenge 100 μ l. Zur Aktivierung wurde der Katalysator 15 min auf Reaktionstemperatur belassen.

Tabelle 57 zeigt Produktselektivitäten zu Tabelle 30, Seite 106.

Tabelle 57. Produktselektivität ^{a)} im Kondensat (zu Tabelle 30). Katalysator: 5 % Pt/C, Temperatur 270 °C, Fluß 1.5 l/h CH₄.

Substrat	Selektivität %		Umsatz ^{a)} %		
			C _n H _{2n} ^{b)}	CPD ^{c)}	
	-	-	34.95	25.18	38.47
	99.70	-	2.18	-	100
	13.59	17.	86.87	-	29.91

a) bezüglich Ausgangsmaterial

b) Hydriertes Ausgangsmaterial

c) Cyclopentadien

7.2.7. Molybdän

Zur Herstellung von Molybdänkatalysatoren wurden folgende Methoden verwendet. Die Ergebnisse der Umsetzungen (nach 7.2.1.3.) sind in Tabelle 58 gezeigt.

Mo 1: 3 g SiO_2 KA 120 (grob gemörst) wurden mit einer gesättigten, wässrigen Ammoniummolybdatlösung behandelt (Porenmethode, 7.2.1.2., $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Das Fassungsvermögen betrug 5 ml Lösung. Nach Trocknung (120°C) erfolgte Reduktion nach Schema A, S. 182, plus 1 h 500°C .

Mo 2: 10.2 g Ammoniummolybdat wurde mit 3 g SiO_2 vermischt, mit Wasser feucht gemacht und getrocknet (120°C). Die Reduktion erfolgte wie bei Mo 1, abweichend wurde Wasserstoff benutzt.

Mo 3: 10.2 g Molybdänhexacarbonyl wurden in Benzol/Pentan gelöst und auf 3 g SiO_2 aufgetropft. Die Reduktion mit Wasserstoff verlief nach folgendem Schema: $100^\circ\text{C}/30 \text{ min}$, $150/60$, $470/120$, $900/12 \text{ h}$. Danach war hinter der Katalysatorzone ein Molybdänspiegel festzustellen.

7.2.8. Blindversuche mit reinen Trägermaterialien

Zur Kontrolle wurden die benutzten Trägermaterialien ohne Metallzusatz unter den üblichen Reaktionsbedingungen (7.2.1.3.) getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 59 dargestellt. Substratmenge $100 \mu\text{l}$, es wurde in der Kreisprozeßapparatur gearbeitet.

Tabelle 58. Testreaktion 1. Produktverteilung im Kondensat, Verwendung von verschiedenen Molybdänkatalysatoren, Herstellungsart im Text, S.200.

Produkt 	kleine Signale im Aromatenbereich	Katalysator	Temperatur °C
100 %	-	Mo 1	300
< 100	+		300
< 100	+		400
Zersetzung a)	-	Mo 2	300
100	-		300
Zersetzung a)	-	Mo 3	300
100	-		400
100	-		200

a) Beim ersten Versuch einer Reihe erfolgte jeweils Zersetzung zu gasförmigen Produkten, bei anschließenden Versuchen war der Katalysator inaktiv, d.h. es entstand nur unverändertes Ausgangsmaterial neben wenig Hydrogenolyse.

Tabelle 59. Testreaktion 1. Blindversuche mit unimprägnierten Trägermaterialien, Temperatur 300 °C, Fluß 4.4 l/h Methan, Zonenlänge 5 cm.

Selektivität % 	Andere	Umsatz %	Trägermaterial
-	-	2,1	SiO ₂
-	-	100	Al ₂ O ₃
6.5	-	23.4	TiO ₂
-	-	89.5	Quarzglaswolle/ Glasperlen

7.2.9. Konventionelle Methoden

Für die Umsetzung in der Hydrierapparatur mit Methan als Gas (Kapitel 3.2.) wurden folgende Mengen eingesetzt: 200 mg Katalysator und 3 g Cyclopenten, Ni/SiO_2 : 1.5 g Katalysator und 4 g Cyclopenten. Die Versuchsdauer betrug 2 Tage.

Die Bedingungen bei den Hochdruckversuchen waren folgende: 200 mg Katalysator und 3 g Cyclopenten, Versuchsdauer 12 h, verwendetes Gas: Methan.

Pt/C: Temperatur 100-300 °C, Druck 179-218 atm. Der Druck war nicht konstant, weil der Autoklav undicht war (laut Werkstatt irreperabel).

Ni/SiO₂: a) Temperatur 100 °C, Druck 170 atm (bei Raumtemperatur). b) 300 °C, 50 atm.

Pd/c: Temperatur 100 °C, Druck 180 atm (bei Raumtemperatur).

Zur Aufarbeitung wurde nach dem Abkühlen der Autoklav auf -196 °C gekühlt und geöffnet. Das Kondensat wurde in einen Dewar umgefüllt, langsam auf 0 °C gebracht und die übriggebliebene Menge analysiert (NMR, GC).

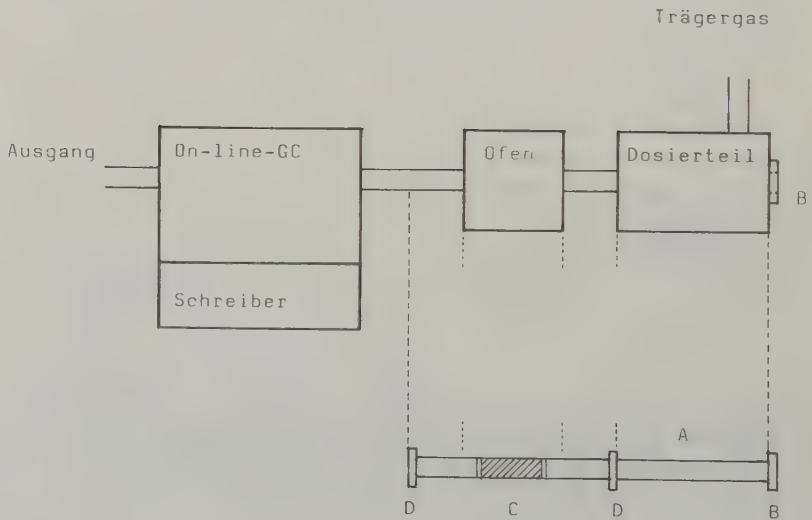
7.2.10. Pulsapparatur

Aufbau und Funktionsweise

Die Pulsapparatur besteht aus einem Einspritzblock, dem Reaktor (Ofen und Katalysatorrohr) und einem on-line-Gaschromatograph (Abbildung 38).

Für den Versuch wird der Katalysator nach der Reduktion (7.2.1.2, Schema A) in dem Glasrohr C zwischen Quarzglaswolle gepackt (Größenordnung der verwendeten Menge: 100 mg). Nach Einstellung des Heliumadsorptions-

Abbildung 38. Pulsapparat.



- A - Glasrohr zur Katalysatoraufnahme, $l = 15 \text{ cm}$,
 $\varnothing = 6 \text{ mm}$ (außen),
 3 mm (innen).
- B - Septum zur Probeneindosierung.
- C - Katalysator.
- D - Verbindungsstücke zu den Metallteilen der Apparatur.
- Ofen - regelbar $25 - 500^\circ\text{C}$.
- Dosierteil - GC-Einspritzblock.
- On-line-Gaschromatograph - Säulen: (siehe S. 170).

gleichgewichts bei der gewählten Anfangstemperatur wird das Substrat zudosiert (Septum B) und das on-line-Chromatogramm aufgenommen. Anschließend wiederholt man den Vorgang bei der nächsten Reaktionstemperatur.

Der Fluß betrug 1.1 l/h Helium, die zudosierte Substratmenge war 4 ml Methan (Fortuna-Spritze) bzw. 1 μ l an flüssigen Substraten. Die Katalysatormenge wurde jeweils vor und nach dem Versuch gewogen und eine Elementaranalyse (Kohlenstoff) gemacht. Der C-Gehalt nach den Versuchen in Tabelle 13 bis 33 ist in Tabelle 60 gezeigt. Innerhalb der Fehlergrenzen sind keine drastischen Unterschiede zu einem frisch reduzierten Katalysator festzustellen.

Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte quantitativ, d.h. es wurde für jede identifizierte Verbindung ein Eichspektrum aufgenommen, aus dem die Relation der Signalintegration zur Menge an Substanz entnommen wurde.

7.2.11. BET - Oberflächenbestimmung

Kommt ein Gas in Kontakt mit einer Festkörperoberfläche, so findet Physisorption und Chemisorption statt. Um letztere bei Oberflächenbestimmungen zu vermeiden, wird bei tiefen Temperaturen gearbeitet, da dann nur Physisorption auftritt. Die erste Belegungsschicht (Monomolekulare Schicht) wird durch Van der Waal's Kräfte verursacht, eine exakte Methode zur Berechnung der Monoschicht mit Hilfe von Adsorptionsisothermen gibt es noch nicht. Die Belegung mit weiteren Schichten kann man als Gaskondensation beschreiben. Der analytische Ausdruck dafür ist nach Brunauer, Emmet und Teller ¹⁷³⁾ in Gleichung (72) dargestellt.

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_s - P) \cdot 1 + (C-1) P / P_s} \quad (72)$$

$$\frac{P}{V_a (P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (73)$$

V_a : adsorbiertes Gasvolumen zum Gleichgewichtsdruck P .

V_m : adsorbiertes Gasvolumen, das einer monomolekularen Schicht entsprechen würde.

C : Systemabhängige Konstante.

P_s : Sättigungsdampfdruck des Gases.

Nach Umformung in die Geradengleichung (73) kann man durch physikalische Messungen des Volumens eines adsorbierten Gases als Druckfunktion bei konstanter Temperatur aus der Steigung und dem Achsenabschnitt das Volumen V_m berechnen (Wertepaare $P/V_a (P_s - P)$ und P/P_s). Aus dem theoretischen Platzbedarf der einzelnen Moleküle ist dann die Oberfläche des Festkörpers bestimmbar (ideales Verhalten vorausgesetzt).

Tabelle 60 Elementaranalyse der Katalysatoren für die Versuche in Tabelle 31-33.

C-Gehalt	:	0.70	1.1	0.61
Versuche in Tabelle	:	31	32	33
Frisch reduziert	:	0.9 % C		

7.2.12. Elektronenmikroskopaufnahmen

Die Herstellung und Vorbereitung der Proben verlief wie folgt:

Kat A: Siliziumdioxid KA 120 der Firma Hoechst wurde in seiner ursprünglichen Form (Kugeln, d ca. 3 mm) mit gesättigter Nickelnitratlösung getränkt und anschließend getrocknet.

Kat B: Die Kugeln des imprägnierten Kat A wurden im Ganzen mit Methan reduziert (Schema A, S. 182).

Kat C: Gebrauchter Katalysator nach der Reaktion mit Cyclopenten, Metallgehalt 13.9 % Nickel/SiO₂.

Die Katalysatoren wurden zur Messung auf einem Probenhalter befestigt und für die Aufnahmen bei hoher Vergrößerung mit einem Goldfilm bedampft, um eine bessere Auflösung zu bekommen.

7.2.13. Reaktionen unter vermindertem Druck

Für die Reaktionen unter vermindertem Druck ohne Trägergas in 4 und 5 wurde die gleiche Apparatur wie in Abbildung 30 verwendet. Abweichend dazu wurde das Substrat-U-Rohr auf der linken Seite verschlossen. Nach der Kühlfalle wurde eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen.

Funktionsweise

Die Herstellung und Reduktion des Katalysators erfolgte wie in 7.2.1.2., die Packung zwischen Quarzglaswolle war wie in Abbildung 29. Vor dem Versuch wurde das ganze System evakuiert (300 °C, 30 min). Anschließend wurde mit dem Nadelventil ein Druck von 100 mm Hg eingestellt und 300 µl Substrat durch das Gummiseptum eingefüllt. Die weitere Versuchsdurchführung lief wie in

7.2.1.3. Die Temperatur im Substrat-U-Rohr wurde jeweils auf 10 °C unter der Siedetemperatur gehalten (Siedetemperatur bei vermindertem Druck!).

7.2.14. Umsetzung schwer flüchtiger Substrate in 5.

Zur Umsetzung von Chlorbenzolen und Cycloalkoholen wurde die Apparatur in Abbildung 30 verwendet. Anstelle des Substrat-U-Rohres wurde jedoch die Anordnung in Abbildung 39 benützt.

Funktionsweise

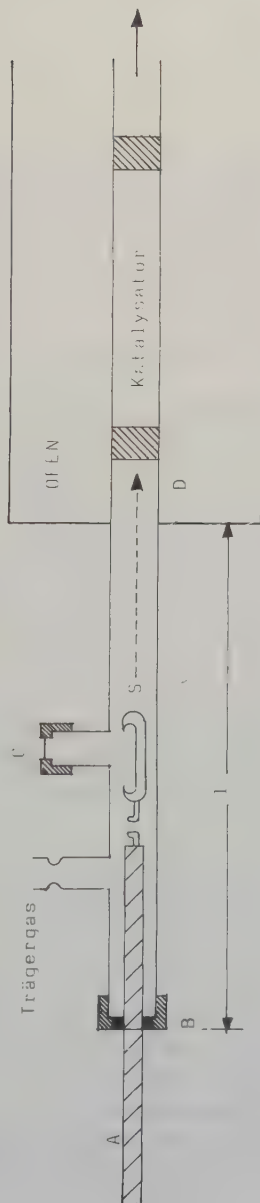
Die Herstellung und Reduktion des Katalysators erfolgte wie in 7.2.1.2, die Packung wie in Abbildung 29. Das Glasschiffchen befand sich genau unterhalb des Einfüllstutzens mit Gummiseptum. Nach der Aktivierung bei 400 °C und Abkühlung wurde das Substrat mit einer Spritze durch das Septum in das Schiffchen gefüllt und dieses mit einem Glasstab bis zur Hälfte in den Ofen geschoben. Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C erfolgte so eine schnelle Verdampfung, und die Gesamtkontaktzeit war die gleiche, wie bei den leicht und normal flüchtigen Substraten.

Bedingungen für die Reaktionen in Tabelle 37, 38, 43-47.

Die eingesetzten Substratmengen bei den Reaktionen in Tabelle 37, 38, 43-47 betrug 100 μ l (Methan-Reduktion, Normaldruck), 200 μ l (Wasserstoff-Reduktion, Normaldruck) und 300 μ l (bei allen Versuchen unter vermindertem Druck). Der Gasfluß betrug unter Normaldruck 1.6 l/h. Die Kondensate wurden mit NMR, GC und GC/MS ausgewertet, (GC: Koeinspritzung von Vergleichssubstanzen, GC/MS: Vergleich mit Massenspektren aus Dateien ¹⁷⁴). Signale kleiner

Abbildung 39. Substratverdampfungsanordnung anstelle des U-Rohres

E in Abbildung 30. Glasrohrstärke 0.9 cm, wie in Abb. 29.



A - Glasstab

B - Dichtung.

C - Einfüllstutzen mit Gummiseptum.

D - Position des Schiffchens S während der Reaktion, nach der Reaktion kann es wieder zurückgezogen werden (Häkchen am Stab und Schiffchen), $l = 20 \text{ cm}$.

1 % wurden nicht identifiziert. Die Selektivitätsangaben wurden bei diesem Verfahren nicht verfälscht, da in jedem Fall die Menge an umgesetztem Substrat und die Kondensatmenge bestimmt wurde. Die Auswertung erfolgte nach den Gleichungen in 7.2.1.3.

7.2.15. Reaktionen mit 13-C-Methan

Die Versuche wurden in der Kreisprozeßapparatur durchgeführt (Kap. 7.2.1.4.). Es folgen die Versuchsbeschreibungen für die Proben A und B in 4. (Seite 137).

Probe A: Die Herstellung und Reduktion des Katalysators erfolgte wie in 7.2.1.2., T-t-Schema A, Zonenlänge 5 cm (10.8 % Ni/SiO₂). Nach dem Aufbau der Apparatur wurde unter Methan-Kreisfluß (4.4 l/h) 2 Stunden bei 400 °C aktiviert, im Ölpumpenvakuum evakuiert, mit 13-C-Methan gespült und auf 300 °C abgekühlt. Nach nochmaliger Evakuierung und Spülung mit 13-C-Methan erfolgte unter Kreisfluß die Reaktion mit Cyclopenten wie in 7.2.1.4. beschrieben (Substratmenge 100 µl). Der Verbrauch während der ganzen Prozedur betrug 150 ml 13-C-Methan.

Probe B: Die Imprägnierung des Katalysators (10.8 % Ni/SiO₂) erfolgte wie in 7.2.1.2., die Reduktion wurde unter 13-C-Methan in der Kreisprozeßapparatur durchgeführt, Zonenlänge 1 cm.

Behandlung: Unter Evakuieren wurde auf 140 °C aufgeheizt, um Wasser zu entfernen (30 min); anschließend erfolgte Spülung mit Methan und Aufheizen auf 500 °C (2 h), während dieser Periode wurde alle 15 min Methan nachgefüllt; wiederholte Spülung am Ende des 2-Stunden-Intervalls, dann Abkühlung auf 300 °C, wäh-

rend dieser Zeit wurde ebenfalls Methan nachgefüllt. Nach einer letzten Spülung bei Reaktionstemperatur wurde das Substrat (100 μ l Cyclopenten) eingespritzt und die Reaktion durchgeführt.

Insgesamt wurden 170 ml ^{13}C -Methan verbraucht.

Die Auswertung der Proben A, B und C mit GC/MS ist im folgenden Absatz beschrieben.

Berechnung der Isotopenverhältnisse und Markierungsgrade zu den Versuchen mit ^{13}C -Methan.

- 1) Benzol - Das Isotopenverhältnis kann aus den Intensitäten im Massenspektrum ermittelt werden ¹⁵⁷⁾:

$M:(M+1):(M+2)$, M =Molekülpeak, für C_6H_6 $M=78$).

Meßwerte aus dem Referenzspektrum (Prozent Intensität):

$M=78$ 79 80

100 6.66 0

Diese Werte stimmen gut mit der Theorie überein, aus der sich bei einer natürlichen ^{13}C -Häufigkeit von 1.1 % für den Isotopenpeak von Benzol ($M=79$) eine Intensität von 6.6 errechnet. Aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses ist bei $M=80$ keine Intensität zu messen (Ideal:0.18) ¹⁷⁵⁾.

- Geht man davon aus, daß ein ^{13}C eingebaut wird, dann ergibt sich der Markierungsgrad aus Differenzbildung des $(M+1)$ -Signals aus einer Referenzmessung (natürliches Benzol) und dem Meßwert der markierten Probe:

	(M-1)	M	(M+1)
1) Eichwert natürliches Benzol	21.5	: 100	: 6.6
2) Probe A	22.7	: 100	: 7.5
3) Probe B	22.8	: 100	: 14.6

Für Probe A ergibt sich ein zusätzlicher ^{13}C -Anteil von 0.9 %, für Probe B sind es 8.0 %.

- 2) Toluol - Das Isotopenverhältnis muß hier nach einer Näherungsmethode bestimmt werden, da der Molekülpeak nicht Basispeak ist ¹⁵⁷).

Meßwerte aus dem Referenzspektrum (Prozent Intensität):

M=91	92	93	94	Molekülpeak:M=92
100	66.29	4.87	0	

100 % 7.34

1. Näherung

Da das Spektrum unter normalen Umständen und nicht speziell mit Rücksicht auf Isotopenverhältnisse aufgenommen wurde, soll nur die erste Näherung zur Berechnung benutzt werden, (die theoretischen Werte wären 100:7.7:0.3) ¹⁷⁵).

- Geht man davon aus, daß ein ¹³C eingebaut wurde, ergibt sich der Markierungsgrad wie vorher durch Differenzbildung der Intensität des M-Peaks (Signal nach dem Basispeak).

	M-1	M	M+1
1) Eichwert natürliches Benzol	100	66.3	4.9
2) Probe A	100	66.3	5.6
3) Probe B	100	75.5	11.1

Für Probe A ergibt sich kein zusätzlicher ¹³C-Anteil, für Probe B sind es 9.2 %.

- Wertet man den Fall 3) rechnerisch unter der Annahme aus, daß mehr als ein ¹³C eingebaut wird, ergibt sich folgendes Bild ¹⁵⁷):

Gemessene Intensität %

M=90	91	92	93	94	95
2.2	100	75.5	11.1	0.8	-
¹³ -C ₀		<u>75.5</u>	<u>5.5</u>	<u>0.1</u>	
		-	5.6	0.7	-
¹³ -C ₁			<u>5.6</u>	<u>0.4</u>	
			-	0.3	
¹³ -C ₂				<u>0.3</u>	

Benutztes Isotopenverhältnis aus Eichmessung 1):

$$M:(M+1):(M+2)=100:7.34:(0.2, \text{ geschätzt}).$$

Daraus ergibt sich:

75.5 $\hat{=}$ 92.8 % natürliches Benzol

5.6 $\hat{=}$ 6.8 % Toluol mit einem ^{13}C

0.3 $\hat{=}$ 0.3 % Toluol mit zwei ^{13}C

$$\text{Markierungsgrad: } 92.8 \times 0 + 6.8 \times 1 + 0.3 \times 2 = 7.4 \% \text{ } ^{13}\text{C}$$

Da die Intensitäten aus normalen Massenspektren entnommen wurden (GC/MS ohne Hochauflösung), ist mit einem gewissen Fehler zu rechnen. Deshalb sind die Ergebnisse als nicht völlig exakt anzusehen und müssen entsprechend interpretiert werden. Der Anteil für ein zweites ^{13}C von 0.3 % (Probe B) ist nur als Hinweis und nicht als Beweis zu betrachten. An den beiden Werten für den Markierungsgrad beim Toluol (9 bzw. 7 %, Probe B), die theoretisch etwa gleich groß sein sollten, sieht man die Grenze der Auswertungsmethode und kann den Meßfehler ungefähr abschätzen.

Intensitätswerte aus den Massenspektren für die Berechnungen in 1) und 2).

Probe A: Benzol	M=77	78	79	80	
	22.9	100	7.5		
Probe B:	22.9	100	14.6		
Probe C:	21.5	100	6.6		
Probe A: Toluol	M=90	91	92	93	94
		100	66.3	5.6	0.2
Probe B:	2.2	100	75.5	11.2	0.8
Probe C:	1.9	100	66.3	4.9	

- 3) Reaktion von Cyclohexen mit ^{13}C -Methan, Versuchsdurchführung wie in Probe B.

Auswertung durch Differenzbildung:

<u>Benzol:</u>	M =	77	78	79	90	
	Meßwerte	21.8	100	7.7	0.3	
	Eichwerte	21.5	100	6.7	-	
	Differenz			1.0		
<u>Toluol:</u>	M =	90	91	92	93	94
	Meßwerte	3.2	100	67.8	7.4	0.3
	Eichwerte	1.9	100	66.3	4.9	-
	Differenz			1.5		

Da die Fehlergrenze zu berücksichtigen ist, sind die Daten kein Beweis, sondern nur als Hinweis zu betrachten.

Cyclohexen $\xrightarrow{^{13}\text{CH}_4}$ Benzol Toluol ^{13}C -Gehalt

1 % 2 %

Toluolauswertung rechnerisch:

M= 91 92 93 94 95

100 67.8 7.4 0.3 -

$^{13}\text{C}_0$ 67.8 5.0 0.1

- 2.4 0.2

$^{13}\text{C}_1$ 2.4 0.2

$67.8 \hat{=} 96.6 \%$ natürliches Toluol

$2.4 \hat{=} 3.4 \%$ Toluol mit einem ^{13}C .

7.2.16. Plasmaversuche

Die entwickelte Plasmaapparatur ist in Abbildung 40 dargestellt.

Funktionsweise

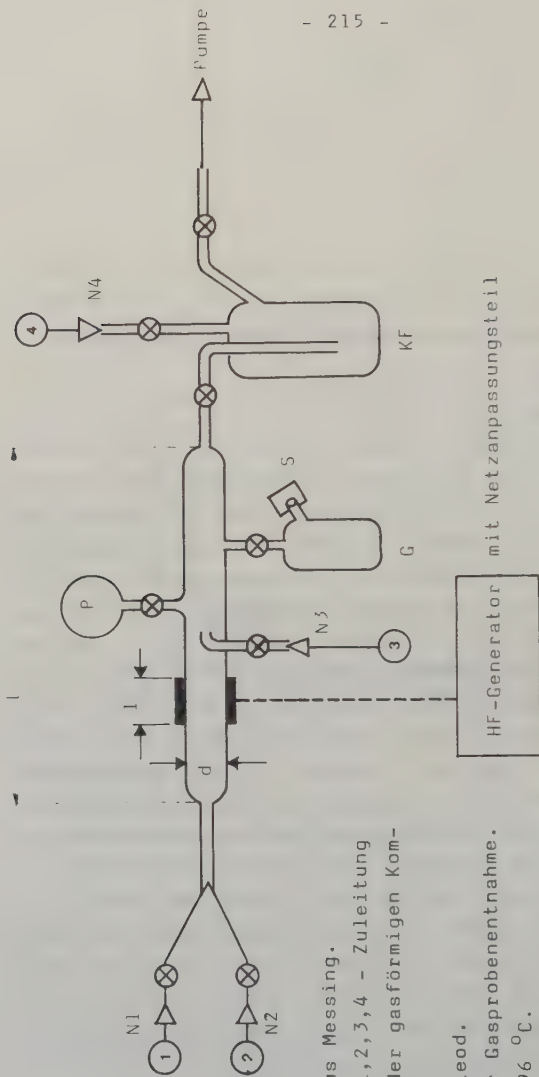
Zuerst wird die Apparatur mehrmals evakuiert (10^{-2} Torr) und gespült (CH_4) um Fremdgas zu entfernen. Der gewünschte Partialdruck von verschiedenen Komponenten kann an den Nadelventilen (Anschlüsse N 1, 2 und 3) eingestellt werden. Die diesbezüglichen Angaben bei den einzelnen Beispielen sind so zu verstehen: Die Pumpenleistung gibt den maximalen Druck an, der erreicht wurde. Nach dem Öffnen des Nadelventils stieg der Druck auf z.B. 0.44 Torr an (Methan). Es wurden also keine Differenzdrucke, sondern immer die tatsächlich gemessenen Werte nach Zudosierung der jeweiligen Komponente angegeben. Dann wird am Plasmagenerator die gewünschte HF-Leistung eingestellt und das Verhältnis von rückgestrahlter zu eingestrahlter Leistung minimiert (Abgleich am Netzanpassungsteil des Generators). Wenn sich die Glimmentladung stabilisiert hat, kann die Kühlfalle gekühlt (-196°C) und mit dem Versuch begonnen werden. Dabei ist peinlich auf Druckkonstanz zu achten, weil sich sonst die Energie der Plasmateilchen verändert.

Nach dem Versuch wird das Plasma abgeschaltet und die Vakuumhähne geschlossen.

Die Analyse kann nach 2 Methoden erfolgen:

a) Die Kühlfalle wird mit Helium belüftet (N 4) und das einkondensierte Gas nach Entfernen des Kühlbades in ein Ausgleichsgefäß ausgedehnt. Danach kann man die Kühlfalle an den on-line-GC anschließen und aus dem Ausgleichsgefäß durch Verdrängung Gasproben in die GC-Probenschleife drücken. Das bei Raumtemperatur flüssige Kondensat ist

Abbildung 40. Plasma-Apparatur, (Plasmateil in Schema 16, S. 162).



N - Nadelventile aus Messing.

■ Vakuumschließe 1,2,3,4 - Zuleitung von flüssigen oder gasförmigen Komponenten.

P - Manometer, McLeod.

G - Schlenkrohr zur Gasprobenentnahme.

KF - Kühlfalle, -196°C .

Pumpe - Ölpumpe, 10^{-2} Torr.

Die Elektroden bestanden aus Kupfer, $l=5 \times 1.5$ cm, die der Form des Glasreaktors angepaßt waren. Durchmesser des Reaktors: $d=2.2$ cm, Gesamtlänge $L=35$ cm.

der GC und NMR Analyse zugänglich.

b) Der Hahn zum Gasprobengefäß ist während der Reaktion geschlossen (Druck 10^{-2} Torr). Nach Beendigung des Versuchs wird einkondensiertes Gas bei offenem Hahn an G ins Vakuum entspannt (Entfernen des Kühlbades). Durch das Septum S können nun mit einer Spritze Gasproben entnommen und am GC analysiert werden. Flüssiges Kondensat wird wie in a) behandelt.

Versuchsbedingungen für die einzelnen Substrate.

- 1) Methan
 - Pumpenleistung: 0.05 Torr
 - Druck: 0.44 Torr
 - Leistung: 4.5 Watt
 - Dauer: 14 Stunden
 - Kondensierte Gasmenge: 700 ml
- 2) Ethan
 - a) Pumpenleistung: 0.06 Torr
 - Druck: 0.46 Torr
 - Leistung: 4.5 Watt
 - Dauer: 7 Stunden
 - Kondensierte Gasmenge: 1 l
 - b) Pumpenleistung: 0.07 Torr
 - Druck: 0.46-0.35 Torr
 - Leistung: 20 Watt
 - Dauer: 4 Stunden
 - Kondensierte Gasmenge: 800 ml
- 3) n-Hexan:
 - Pumpenleistung: 0.05 Torr
 - Druck: 0.18 Torr
 - Leistung: 21 Watt
 - Dauer: 40 min

n-Hexan wurde in einem Schlenkrohr an N 2 angeschlossen und dreimal entgast. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde am Nadelventil der Druck reguliert. Bei Drucken > 0.5 Torr keine Plasmazündung mehr.

Nach einem anschließenden 2. Lauf unter gleichen Bedingungen (Dauer 4 Stunden) betrug die Menge an Polymermaterial im Reaktionsraum 62 mg.

Kondensierte Gasmenge: ca. 500 ml

Verbrauch an n-Hexan ca. 270 μ l.

Diese Messungen wurden gemacht, um einen ungefähren Überblick über die Reaktionsdimensionen zu geben.

4) Benzol

Pumpenleistung: 0.05 Torr

Druck: 0.1 Torr

Leistung: 9 Watt

Dauer: 1 Stunde

Kondensierte Gasmenge: 400 ml

5) Benzol - Methan

Pumpenleistung: 0.05 Torr

Druck: 0.15 Torr C_6H_6
0.25 Torr CH_4

Leistung: 9 Watt

Dauer: 17.5 Stunden

Durchsatz: ca. 2 ml C_6H_6

Der Druck konnte nicht völlig konstant gehalten werden. Einspeisung der beiden Komponenten vor der Plasmazone (N 1,2).

6) Cyclopenten - Methan

Pumpenleistung: 0.025 Torr

Druck: 0.35 Torr CH_4
0.45 Torr C_5H_8

Leistung: 15 Watt

Dauer: 22.5 Stunden

Kondensierte Gasmenge: mind. 300 ml

(Auswertung nur für eine der zwei Kühl-
fallen)

Polymermenge: 790 mg

Einspeisung der beiden Komponenten vor der Plasmazone (N 1,2).

7) Cyclopenten

a) Pumpenleistung: 0.08 Torr
Druck: 0.25-0.35 Torr
Leistung: 12 Watt. (Optimale
Minimalisierung der Rückstrahlleistung).
Dauer: 10 min
Durchsatz: ca. 1 ml

Die Einspeisung erfolgte nach der Plasmazone (N 3).
In der Kühlfalle konnte nur Ausgangsmaterial nachgewiesen
werden, mengenmäßig etwa 50 % der eingesetzten Menge.

b) Gleiche Bedingungen wie a).

Die Einspeisung erfolgte vor der Plasmazone. Es wurde
nur sehr wenig flüssiges Kondensat gebildet.

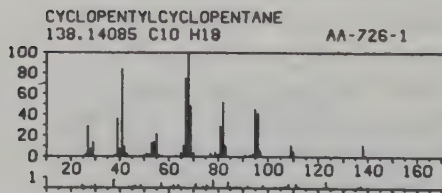
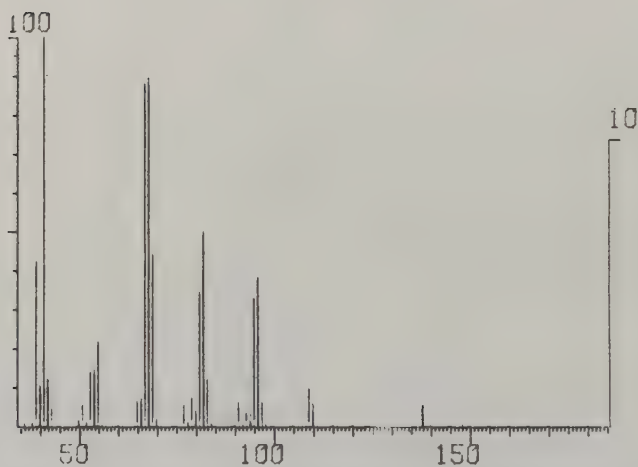
8) Cyclopenten-Methan

Pumpenleistung: 0.01 Torr
Druck: 0.2 Torr CH_4
0.4 Torr C_5H_8
Leistung: 12 Watt
Dauer: 1 Stunde
Durchsatz: ca. 0.75 ml C_5H_8

Einspeisung von Methan vor und Cyclopenten nach der Plas-
mazone (N 1,3). Die Menge an flüssigem Kondensat wurde nicht
gewogen, sie betrug etwa soviel wie in "Cyclopenten b)".

Die Kondensatmengen der letzten drei Versuche war des-
halb so gering, weil die Versuchsdauer sehr kurz war. Diese
wiederum wurde so gewählt, um den Druck möglichst konstant
halten zu können, was bei einer längeren Laufzeit mit der
vorhandenen Ausrüstung nicht gewährleistet werden konnte.
Dazu sind vakuumgeeignete Massenflußmeter und eine konti-
nuierliche Druckmessung notwendig. Die Druckmessung in un-
serem System wurde mit einem Kompressionsmanometer (Mc Leod,
Firma Leybold) durchgeführt.

Identifizierung von Cyclopentylcyclopentan aus Versuch 8,
Analyse mit GC/MS und Vergleich mit Datenkartei ¹⁷⁴⁾.



- 1) Brockhaus ABC Chemie, C.-M. Eulitz, S. Scheuermann und H.-J. Thier, VEB F.A. Brockhaus, Leipzig, 1969.
- 2) Biographien bedeutender Chemiker, K. Heinig, Volk und Wissen, Volkseigener Verlag, Berlin, 1968.
- 3) W. Ostwald, "Über Katalyse", Nobelvortrag, 2. Auflage, Leipzig, 1911.
- 4) M. Boudart, Cat. Rev. 23, 1 (1981).
- 5) P. Sabatier und J.R. Senderens, C.R. Acad. Sci. 134, 514 (1902).
- 6) M.E. Dry in "The Fischer-Tropsch Synthesis", Catalysis, Science and Technology, Vol. 1, S. 159, Springer-Verlag 1981.
- 7) R.L. Pruett, Science 211, 11 (1982).
- 8) C. Masters, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979).
- 9) S.L. Meisel, J.P. McCullough, C.H. Lechthaler und P.B. Weisz, Chem. Technol. 6, 86 (1976).
- 10) M. Roeper in "Catalysis in Cl Chemistry", Ed.W. Keim, D. Reidel, Publishing Company, Dordrecht, 1983, Kap. 2, S. 41.
- 11) W.M.H. Sachtler, Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, VIII. ICC, Berlin, Jul. 1984, Vol. 1, S. 151.
- 12) W. Keim in "Catalysis in Cl Chemistry", Ed.W. Keim, D. Reidel, Publishing Company, Dordrecht, 1983, Kap. 3, S. 89.

- 25) "Ullmans Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4. Auflage, Vol. 16, S. 615, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 26) K. Weissermel und H.J. Arpe, "Industrielle Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 27) W. Leuckel, Das Gas und Wasserfach-Gas, Erdgas, 122, 445 (1981).
- 28) G.A. Olah, Y. Halpern, J. Shen und Y.K. Mo, J. Am. Chem. Soc. 93, 1251 (1971).
- 29) G.A. Olah, G. Klopman und R.H. Schlosberg, J. Am. Chem. Soc. 91, 3261 (1969); und zitierte Literatur.
- 30) G.A. Olah und R.H. Schlosberg, J. Am. Chem. Soc. 90, 2726 (1968).
- 31) D.T. Roberts und L.E. Calihan, J. Macromol. Sci.-Chem. A7, 1629 (1973).
- 32) G.A. Olah, Y. Halpern, J. Shen und Y.K. Mo, J. Am. Chem. Soc. 95, 4960 (1973).
- 33) D.T. Roberts und L.E. Calihan, J. Macromol. Sci.-Chem. A7, 1641 (1973).
- 34) G.A. Olah, P. Schilling, J.S. Staral, Y. Halpern und J.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 97, 6807 (1975).
- 35) M. Siskin, J. Am. Chem. Soc. 98, 5413 (1976).
- 36) M. Siskin, H. Schlosberg und W.P. Kocsi in "New Strong Acid Catalyzed Alkylation and Reduction Reactions", L.F. Albright und A.R. Goldsby, American

Chemical Society, Washington, D.C., 1977, Nr. 55.

- 37) J. Sommer, M. Muller und K. Laali, *Nouv. J. Chim.* 6, 3 (1982).
- 38) G.A. Olah, *Eur. Pat. Appl.*, E.P. 73673, 9. Mar. 1983; C.A. 98:218647.
- 39) a) S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", Wiley Interscience, New York, 1976; b) D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr. und G.C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley Sons, Inc., New York, 1969.
- 40) M. Siskin und I. Mayer, *Ger. Offen.*, 2.625.918, 23. Dez. 1976; C.A. 86:120768.
- 41) M. Siskin und I. Mayer, *US-Patent* 4.094.924, 13. Jun. 1978; C.A. 89:149316.
- 42) G.A. Olah, J.D. Feldberg und K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6529 (1983).
- 43) G.A. Olah und H.C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1259 (1971).
- 44) G.A. Olah, D.G. Parker und N. Yoneda, *Angew. Chem.* 90, 962 (1978).
- 45) G.A. Olah, N. Yoneda und D.G. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 483 (1977).
- 46) H.L. Mitchell und R.H. Waghorne (Exxon), *US* 4.172.810, 30. Okt. 1979; C.A. 92:146398; *US* 4.239.658, 16. Dez. 1980; C.A. 94:106257.

- 47) A.M. Kaminski und J. Sobkowski, Roczn. Chem. 51, 1183 (1977); C.A. 88:50033.
- 48) T. Fang und C.-T. Yeh, J. Catal. 69, 227 (1981).
- 49) G.E. Keller und M.M. Bhasin, J. Catal. 73, 9 (1982); M. Baerns und H. Hinsen, Ger. Offen, DE 3.237.079, 12. Apr. 1984; C.A. 101:130302.
- 50) N. Kitajima und J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 105, 2220 (1983); und zitierte Literatur.
- 51) L.A. Kushch, V.V. Lavrushko, Yu. S. Misharin, A.P. Moravsky und A.E. Shilov, Nöb. J. Chem. 7, 729 (1983); und zitierte Literatur.
- 52) G.A. Ozin und F. Hugues, J. Phys. Chem. 86, 5174 (1982).
- 53) I.J. Sworski, C.J. Hochanadel und P.J. Ogren, J. Phys. Chem. 84, 129 (1980).
- 54) C. Simionescu, S. Dumitriu, V. Bulacovschi, V.I. Popa und B. Simionescu, Z. Naturforsch. B. 33, 390 (1978).
- 55) H. Yasuda und N. Inagaki, Purazuma Jugo, Tokubetsu Toronkai 239 (1979); C.A. 93:151292.
- 56) H. Yasuda, M.O. Bumgarner und R.G. Mason, Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat Plast. Chem., Pap. 34, 574 (1974); C.A. 83:209384.
- 57) J. Rutkowsky, D. Drost und R. Mach, Beitr. Plasma-phys. 23, 181 (1983); und zitierte Literatur.
- 58) Y. Kawahara, J. Phys. Chem. 73, 1648 (1969).

- 59) N. Inagaki, T. Nishio und K. Katsuura, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 18, 765 (1980).
- 60) A. Sepehrad, R.M. Marshall und H. Purnell, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 75, 835 (1979).
- 61) V.V. Antonova, K.P. Besspalov, B.F. Ustavshchikov und V.K. Promononkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 249, 1402 (1979); C.A. 92:180319.
- 62) G. Leston, U. S. 4.158.101, 12. Jun. 1979; C.A. 91:91353.
- 63) L.J. Krebaum, U. S. Patent 3.129.241, 14. Apr. 1964; C.A. 60:15743.
- 64) Hoechst AG, Neth. Appl. 77 07.763, 17. Jan. 1978; C.A. 88:191060.
Hoechst AG, Ger. 2.629.299, 29. Dez. 1977; C.A. 89:24531.
- 65) N.G. Vilesov, A.D. Biba und V.M. Rasput'ko, Zh. Prikl. Khim. 51, 474 (1978); C.A. 88:151802; N.G. Vilesov, Zh. Prikl. Khim. 50, 2183 (1977); C.A. 88:125575.
- 66) N.S. Enikolopyan, K.R. Gyulumyan und E.A. Grigoryan, Dokl. Akad. Nauk SSSR 249, 1380 (1979); C.A. 92: 180600.
- 67) P. Cossee, J. Catal. 3, 80 (1964).
- 68) A.D. Forbes und J. Wood, Ger. Offen. 2.227.884, 12. Dez. 1972; C.A. 78:72835.
- 69) D. Seyferth und J.M. Burlitch, J. Am. Chem. Soc. 85, 2667 (1963).

- 70) M.S. Gordon und D.R. Gano, J. Am. Chem. Soc. 106, 5421 (1984).
- 71) N. Bodor, M.J.S. Dewar und J.S. Wasson, J. Am. Chem. Soc. 94, 9095 (1972).
- 72) Kawasaki Steel Corp. Jpn, Kokai Tokkyo Koho, JP 59 80.706, 10. Mai 1984; C.A. 101:95174.
- 73) B.R. Neumann und S.A. Silcox, Sol. World Congr. Proc. Bienn. Congr. Int. Sol. Energy, Soc., 8th, 1983 (Pub. 1984), 3, 1995; C.A. 101:40964.
- 74) J.C. Hayes und C. Castillo (UDCP), U. S. US 4.447.552, 8. Mai 1984; C.A. 101:40833.
- 75) R. Brockhaus und H.J. Franke, Ger. Offen, 2.743.113, 29. Mär. 1979; C.A. 90:203488.
- 76) A.Y. Averbukh, I.P. Mukhlenov und A.R. Vilenskii, Nauchn. Osn. Pererab. Nefti Gaza Neftekhim., Tezisy Dokl., Vses. Konf. 175 (1977); C.A. 92:93839.
- 77) A.Y. Averbukh und N.Y. Pavlova, USSR 498.030., 5. Jan. 1976; C.A. 84:112313.
- 78) A.Y. Averbukh, V.I. Rutkovskii, A.S. Turbin und A.P. Ushakov, Zhur. Prikl. Khim. 47, 453 (1974); C.A. 81: 108190.
- 79) V.I. Gomonai und I.Y. Kovach, USSR 430.635, 5. Aug. 1974; C.A. 81:119967.
- 80) R. Mari, M. Senes und M. Pottier, Fr. 2.106.822, 9. Jun. 1972; C.A. 78:3699.

- 81) R.S. Mann und M.K. Dosi, J. Chem. Technol. Biotechnol. 29, 467 (1979); C. A. 92:57863.
- 82) Private Mitteilung von Dr. H.-J. Arpe, Hoechst AG Frankfurt, Forschungsleitung, 1985.
- 83) Chem. Econ. Eng. Rev. 16, 32 (1984).
- 84) C.R. Mullin und D.J. Perettie, U. S. 4.105.702, 8. Aug. (1978); C.A. 90:38518.
- 85) M.C. Sze (Lummus), Ger. Offen. 2.351.565, 2. Mai 1974; C.A. 81:25039; H. Riegel und C. Huang (Lummus), Ger. Offen. 2.723.271, 8. Dez. 1977; C.A. 88:74024.
- 86) V.N. Rozanov, Y.A. Treger, E.B. Svetlanov, E.V. Gvozd und O.V. Treshchilova, USSR 685.327, 15. Sep. 1979; C.A. 92:41316; Y. Bakshi, A.G. Aglulin, A.I. Gel'bshtein, M.Y. Klimenko und I.I. Berger, USSR 373.268, 12. Mär. 1973; C.A. 79:31464.
- 87) W.J.M. Pieters, W.C. Conner, Jr., und E.J. Carlson, Appl. Chem. 11, 35 (1984).
- 88) W.J.M. Pieters, E.J. Carlson, W.E. Gates und W.C. Conner, Jr., U. S. 4.123.389, 31. Okt. 1978; C.A. 90:61896.
- 89) W. Kochmann (VEBA), Ger. Offen. 2.058.363, 18. Nov. 1971; C.A. 76:33778.
- 90) W.J. Pieters und E.J. Carlson, Fr. Demande 2.398.539, 23. Feb. 1979; C.A. 91:199632.
- 91) M.C. Sze, H. Riegel und H.D. Schindler, Ger. Offen. 2.403.310, 8. Aug. 1974; C.A. 81:135428.

- 92) A.J. Hubert in "Catalysis in Cl Chemistry", Ed. W. Keim, Publishing Company, Dordrecht, 1983, Kap. 8, S. 245.
- 93) W.A. Hillebrand, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23, 476 (1984).
- 94) K.A. Zubkova, A.N. Laktyushin, I.A. Laktyushina und O.I. Yas'ko, Khim. Tekhnol. (Kiev). 29 (1980); C.A. 92: 166098.
- 95) V.V. Dementev, U. S. 4.144.444, 13. Mär. 1979; C.A. 90:188985.
- 96) M.A. Glikin, A.M. Kovalivnich, L.S. Lakmanchuk und L.V. Popova, Katal. Katal. 16, 79 (1978); C.A. 90:5835.
- 97) G.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 94, 808 (1972).
- 98) Basissatz RMP2-FC/6-31G*, "The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive". 3. Aufl., R.A. Whiteside, M.J. Frisch und J.A. Pople, Carnegie-Mellon University, 1983.
- 99) K. Hiraoka und P. Kebrle, J. Chem. Phys. 63, 394 (1975).
- 100) R. Rudham und A. Stockwell in "Catalysis", Vol 1, The Chemical Society, London, 1977, Kap. 3, S. 87.
- 101) C.S. John und M.S. Scurrrell in "Catalysis", Vol 1, The Chemical Society, London, 1977, Kap. 4, S. 136.
- 102) R.L. Burwell, Jr., G.L. Haller, K.C. Taylor und J.F. Read, Adv. Catal. 20, 1 (1969).
- 103) J.G. Larson und W.K. Hall, J. Phys. Chem. 69, 3080 (1965).

- 104) V.N. Gaevskii, A.K. Potapovich, L.I. Lafer und V.I. Yakerson, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1984, 281; C.A. 101:191222.
- 105) F. Fajula und F. Gault, J. Catal. 68, 291 (1981).
- 106) R.M. Haynes und P. Kebarle, J. Chem. Phys. 45, 3899 (1966); D.A. Durden, P. Kebarle und A. Good, J. Chem. Phys. 50, 805 (1969).
- 107) A. Streitwieser, Jr. und C.H. Heathcock, "Introduction to Organic Chemistry", 2. Auflage, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1981.
- 108) V.V. Strelko und N.T. Kartel, Tezisy Dokl.-Resp. Konf. Molodykh Uch.-Khim. 2nd, 1, 109 (1977); C.A. 89: 136224.
- 109) J. Hanotier, P. Camerman, M. Hanotier-Bridoux und P. de Radzitzky J. Chem. Soc. Perk. II, 2247 (1972).
- 110) S.C. Davis und K.J. Klabunde, Chem. Rev. 82, 153 (1983); und zitierte Literatur.
- 111) K.J. Klabunde und Y. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 105, 3544 (1983)
- 112) C.B. Lebrilla und W.F. Maier, Chem. Phys. Lett. 105, 183 (1984).
- 113) P.H. Barrett, M. Pasternak und R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 101, 222 (1979).
- 114) W.E. Billups, M.M. Konarski, R.H. Hauge und J.L. Margrave, J. Am. Chem. Soc. 102, 7393 (1980).

- 115) G.A. Ozin, S.A. Mitchell und J. Garcia-Prieto, Angew. Chem. 94, 383 (1982).
- 116) Z.H. Kafafi, R.H. Hauge, L. Fredin, W.E. Billups und J.L. Margrave, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1230.
- 117) R.J. Remick, T.A. Asunta und P.S. Skell, J. Am. Chem. Soc. 101, 1320 (1979).
- 118) R. Houriet, L.F. Halle und J.L. Beauchamp, Organometallics 2, 1818 (1983).
- 119) L.F. Halle, P.B. Armentrout und J. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 103, 962 (1981).
- 120) T.J. Carlin, L. Sallans, C.J. Cassady, D.B. Jacobson und B.S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. 105, 6320 (1983).
- 121) G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell und K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", Chapman und Hall Ltd., London, 1977; und zitierte Literatur.
- 122) R.G. Bergman, Science 223, 902 (1984); und zitierte Literatur.
- 123) A.H. Janowicz und R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 105, 3929 (1983).
- 124) J.K. Hoyano, A.D. McMaster und W.A.G. Graham, J. Am. Chem. Soc. 105, 7190 (1983). Weitere Iridiumkomplexe siehe H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, Y. Gault, R. Holmes-Smith und J. Zakrzewski, Tetrahedr. Lett. 25, 1279 (1984).
- 125) W.D. Jones und F.J. Feher, J. Am. Chem. Soc. 107, 620 (1985).

- 126) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin und J. Zakrzewski, *Tetrahedr. Lett.* 25, 1283 (1984).
- 127) C.M. Fendrick und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 2214 (1984).
- 128) C. Kemball, *Catal. Rev.* 5, 33 (1971); und zitierte Literatur.
- 129) G.A. Somorjai, *Proceedings of the 8th International Congress in Catalysis, VIII. ICC, Berlin, Jul. 1984, Teil I*, S. 113.
- 130) G. Wedler, "Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption", Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- 131) "The Nature of the Surface Chemical Bond", Th.N. Rhodin und G. Ertl, North-Holland, Amsterdam, 1979.
- 132) P. Eisenberger und L.C. Feldmann, *Science* 216, 300 (1981); T.H. Maugh, *Science* 219, 474 (1983).
- 133) A. Frennet, *Catal. Rev.* 19, 37 (1974).
- 134) R.L. Moss in "Catalysis", Vol 1, The Chemical Society, London, 1977, Kap. 2, S. 37.
- 135) K.-I. Tanaka, I. Yaegashi und K. Aomura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 938.
- 136) V. Ponc in "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Vol. 4, Elsevier, New York, 1982, Kap. 8, S. 365; und zitierte Literatur.
- 137) R.C. Brady und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6181 (1980); *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1287 (1981).

- 138) R.C. Brady und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 103, 1287 (1981).
- 139) P.D. Reed, C.M. Comrie und R.M. Lambert, Surf. Sci. 64, 603 (1977).
- 140) J.E. Houston und R.L. Park, Surf. Sci. 26, 269 (1971).
- 141) J.W.A. Sachtler, M.A. VanHove, J.P. Biberian und G.A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. 45, 69 (1980).
- 142) P.A. Thiel, J.T. Yates, Jr. und W.H. Weinberg, Surf. Sci. 82, 22 (1979).
- 143) J.R. Anderson und Y. Shimoyama, Proc. 5th Int. Congr. Catal. Miami, 1972, Beitrag 47, S. 695.
- 144) J.M. Dartigues, A. Chambellan, S. Corolleur, F.G. Gault, A. Renouprez, B. Moraweck, P. Bosch-Giral und G. Dalmai-Imelik, Nouv. J. Chem. 3, 591 (1979).
- 145) K. Foger und J.R. Anderson, J. Catal. 64, 448 (1980).
- 146) I. Löffler, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1981.
- 147) V.A. Dzis'ko, Kinetika i Kataliz 21, 257 (1980).
- 148) J.A. Dalmon und G.A. Martin, J. Catal. 66, 214 (1980).
- 149) J.E. Germain, "Catalytic Conversions of Hydrocarbons", Academic Press Inc., London, 1969, Kap. III, S. 54; und zitierte Literatur.
- 150) A. Brenner und R.L. Burwell, Jr., J. Catal. 52, 353 (1978); und zitierte Literatur.

- 151) A. Cimino und B.A. De Angelis, J. Catal. 36, 11 (1975).
- 152) R. Nakamura, R.G. Bowman und R.L. Burwell, Jr., J. Am. Chem. Soc. 103, 673 (1981); und zitierte Literatur.
- 153) E.G.M. Kuijpers, J.W. Jansen, A.J. van Dillen und J.W. Geus, J. Catal. 72, 75 (1981); und zitierte Literatur.
- 154) E.E. Wolf und F. Alfani, Cat. Rev.-Sci. Eng. 24, 329 (1982); und zitierte Literatur.
- 155) D.L. Trimm, Cat. Rev.-Sci. Eng. 16, 155 (1977); und zitierte Literatur.
- 156) E.G.M. Kuijpers, A.J.H.M. Kock, G.J. Wermer und J.W. Geus, J. Catal. 88, 1 (1984).
- 157) W. Benz, "Massenspektrometrie organischer Verbindungen", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1969, Kap. 6, S. 277.
- 158) A. Sárkány, J. Catal. 89, 14 (1984); und zitierte Literatur.
- 159) R.A. Strehlow und E.C. Douglas, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 259; und zitierte Literatur.
- 160) C. O'Donohoe, J.K.A. Clarke und J.J. Rooney, J.Chem. Soc., Farady Trans. I, 76, 345 (1980).
- 161) E.J. Aitken, V. Haensel und W.C. Conner, Jr., Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, VIII. ICC, Berlin, Jul. 1984, Vol 2, S. 603.

- 162) F.G. Gault, Adv. Catal. 30,1 (1981), u. zitierte Literatur.
- 163) H. Pines, "The Chemistry of Catalytic Processes", Academic Press, New York, 1981
- 164) S.M. Davis, F. Zaera und G.A. Somorjai, J. Catal. 77, 439 (1982).
- 165) G.A. Somorjai, Adv. Catal. 26, 1 (1977).
- 166) H. Suhr, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 3, No. 1, 1983; und zitierte Literatur.
- 167) L.L. Miller, Acc. Chem. Res. 16, 194 (1983); und zitierte Literatur (1), (2).
- 168) F. Fischer und K. Peters, Z. Physik Chem. A 141, 180 (1929).
- 169) K. Peters und O.H. Wagner, Z. Physik. Chem. A 153, 161 (1931).
- 170) H. Drost, "Plasmachemie", Akademie-Verlag, Berlin, 1978.
- 171) Cr. Simionescu, S. Dumitriu, V. Bulacovschi und D. Onac, Z. Naturforsch., 30b, 516 (1975).
- 172) R. Battino und H.L. Clever, Chem. Rev. 66, 395 (1966).
- 173) D.M. Young und A.D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London, 1962, S. 147.
- 174) E. Stenhagen, S. Abrahamsson und F.W. McLafferty, "Registry of Mass Spectral Data", Wiley Interscience, New York, 1974.

- 175) R.M. Silverstein, C.G. Bassler und T.C. Morrill,
"Spectrometric Identification of Organic Compounds",
Wiley Interscience, New York, 1974.

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1981 - 1985 am Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg.

Meinem Doktorvater danke ich für die Anregungen und das kritische Interesse an meiner Arbeit.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises, besonders Herrn Dr. I. Clark, danke ich für die vielfältige Unterstützung.

Weiterhin gilt mein Dank allen beteiligten Angehörigen folgender Institutionen:

Institut für Organische Chemie I und II.

Institut für Physikalische Chemie.

Institut für Anorganische Chemie.

Institut für Technische Chemie I und II.

Institut für Werkstoffwissenschaften.

Institut für Lebensmittelchemie und Pharmazie

Firma Siemens, Erlangen.

Herrn Dr. H.J. Arpe und der Firma Hoechst AG Frankfurt danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit.

Lebenslauf

Ingolf Dietmar Löffler

Geburtsdatum: 15. Juni 1953

Geburtsort: Bad Dürrenberg, Kreis Merseburg

Nationalität: Deutsch

Schulbildung: 1960 - 1964 Volksschule

1964 - 1973 Gymnasium

Abitur

Bundeswehr: 1973 - 1974

Studium: 1974 - 1981 Universität Erlangen-Nürnberg

Chemie - Diplom

1977 Vordiplom

1981 Hauptdiplom

Nebenfach: Technische Chemie

Diplomarbeit:

Methanierung von Olefinen

1981 - 1985 Promotion bei

Prof. Dr. P. v. R. Schleyer

COPY-SHOP
Pfarrstraße 9
8520 Erlangen Tel. 28525